Über die Umsetzung von Blausäure mit Trialkylboranen

---

von

Heinrich Haußleiter

aus Nürnberg

1967

1967 № 170

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535718_0040

ÜBER DIE UMSETZUNG VON

BLAUSÄURE MIT TRIALKYLBORANEN

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen - Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von

H e i n r i c h H a u ß l e i t e r
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 24.5.1967

Dekan: Professor Dr.K.Brodersen
Erstberichterstatter: Professor Dr.G.Hesse
Zweitberichterstatter: Professor Dr.H.J.Bestmann

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr.Gerhard Hesse,

danke ich herzlich für die Überlassung des interessanten Themas und für Ratschläge zur Durchführung dieser Arbeit, ebenso Herrn Diplomchemiker Dr. Helmut Witte für zahlreiche Hinweise und Anregungen.

Herrn Professor Dr. H. Nöth und Diplomchemiker H. Vahrenkamp,München bin ich für die Aufnahme der B^{11}-NMR-Spektren zu Dank verpflichtet.

Herrn Professor Dr. G.Spitteler, Göttingen,sowie den Herren Dr.D.Henneberg und Dr.P.Binger, Mühlheim/Ruhr danke ich für Aufnahme und Deutung der Massenspektren.

Der Stiftung Volkswagenwerk bin ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums zu besonderem Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung..... 7

Theoretischer Teil

I."onium"- und "at"-Komplexe..... 9

1.Borylide durch Hydridabspaltung..... 10

2.Borylide durch nucleophile Addition..... 11

a.Addition von Kohlenmonoxid..... 11

b.Addition von Isonitrilen..... 12

c.Andere Additionsreaktionen(zu Boryliden)..... 15

II.Stabilisierung der ersten Umlagerungsprodukte durch 1.3-Cycloaddition..... 16

1.Bildung von Boradioxolanen..... 16

2.Bildung von Diazaboracyclopentenen..... 17

III.Einige verwandte Umsetzungen von Borverbindungen mit Blausäure bzw.Cyaniden..... 18

1.Borhalogenide und Blausäure..... 18

2.Diboran und Natriumcyanid..... 18

3.Diboran und Blausäure..... 19

4.Lithiumboranat und Blausäure..... 19

5.Triphenylboran und Natriumcyanid..... 20

IV.Reaktionsmechanismen der Einwirkung von HCN auf BR_3... 20

1.Bildung eines π-Komplexes und nachfolgende Umlagerung 20

2.Dissoziation der HCN und Anlagerung des Cyanidions... 20

3.Bildung eines B-N-Addukts und dessen Umlagerung..... 21

V.Additionsreaktionen der semipolaren B-N-Bindung..... 21

1.Addition von Blausäure..... 21

2.Addition von Aminen..... 22

3.Addition von Chlorwasserstoff..... 23

VI.Einzelbesprechung und Strukturermittlung der Diazadiboracyclohexane IVd und IVe..... 23

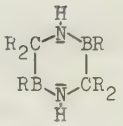
1.Eigenschaften..... 23

2.Ermittlung der Struktur von IVd und IVe durch chemische Reaktionen..... 24
a.Oxydation von IVd mit Chromyltrichloracetat..... 24
b.Addition von Blausäure an IVe..... 24
c.Umlagerung von IVd mit Aluminiumchlorid..... 26
3.Strukturermittlung von IVd und IVe anhand der Spektren.. 29
a.Auswertung der Infrarotspektren von IVd und IVe..... 29
b.Auswertung der ^{1}H-NMR-Spektren von IVd und IVe..... 30
c.Auswertung des ^{11}B-NMR-Spektrums von IVd..... 33
VII.Einzelbesprechung und Strukturermittlung der Bora-diaza-cyclopentene IXd und IXe..... 33
1.Eigenschaften..... 34
2.Ermittlung der Struktur von IXe durch chemische Reaktionen
a.Blausäureabspaltung aus IXe mit Mineralsäure bzw.Ag^{+}... 35
b.Oxydativer Abbau von IXe mit alkalischem Perhydrol..... 38
3.Ermittlung der Struktur von IXd und IXe anhand der Spektren
a.Auswertung der Infrarotspektren von IXd und IXe..... 39
b.Auswertung der Ultraviolett-Absorption..... 43
c.Auswertung der ^{1}H-NMR-Spektren von IXd und IXe..... 44
d.Auswertung des ^{11}B-NMR-Spektrums von IXe..... 47
e.Auswertung des Massenspektrums von IXe..... 47
Zusammenfassendes Umsetzungsschema..... 48
VIII.Anhang:Der sogenannte Isonitrilwasserstoff..... 49
E x p e r i m e n t e l l e r T e i l
I.Vorbemerkungen..... 52
II.Einwirkung von Blausäure auf Triäthylboran..... 52
III.Einwirkung von Blausäure auf Tri-n-butylboran..... 55
IV.Strukturermittlung von IVd,e durch chemische Reaktionen.. 57
1.Oxydation von IVd mit Chromyltrichloracetat..... 57

2.Einwirkung von Blausäure auf IVe..... 58
3.Umlagerung von IVd mit Aluminiumchlorid..... 60
4.Umlagerung von IVe mit Aluminiumchlorid..... 62
V.Strukturermittlung von IXe durch chemische Reaktionen.. 62
1.Abspaltung von Blausäure aus IXe mit Silberionen..... 62
2.Addition von HCN an das TPB von VIIIe..... 63
3.Oxydation von IXe mit alkalischem Perhydrol..... 64
4.Einwirkung von wäßriger HCl auf IXe..... 65
VI.Darstellung von XIII..... 66
L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s 67

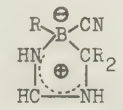
Z u s a m m e n f a s s u n g

Durch Einleiten von Blausäure in Triäthyl- und Tri-n-butylboran (im Verhältnis 1:1 bis 6:1) bei Raumtemperatur wird ein farbloses Öl erhalten, das im Hochvakuum destillierbar ist.



IV

Aus der tiefer siedenden Fraktion kristallisiert 1.2.2.4.5.5-Hexaalkyl-1.4-dibora-3.6-diazacyclohexan (IV), aus der höher siedenden 1.5.5-Trialkyl-1-cyano-1-bora-2.4-diazacyclopenten-(2) (IX) (R = n-C_4H_9, C_2H_5).



IX

Die Verbindungen IV entsprechen in ihren Eigenschaften und Reaktionen vollkommen den am Stickstoff substituierten Reaktionsprodukten aus zwei Mol Trialkylboran und zwei Mol Isonitril[1].

Diese Analogie führt zur Annahme der Primäraddukte I: $H\text{-}\overset{\oplus}{N}\equiv C\text{-}\overset{\ominus}{B}R_3$ (sowie der Umlagerungsprodukte II: $H\text{-}\underline{N}=\overset{R}{C}\text{-}BR_2$), für deren Bildung verschiedene Mechanismen vorgeschlagen werden (ohne die Hypothese des sog. Isonitrilwasserstoffs in Anspruch zu nehmen - vgl. Anhang!).

Durch 1.3-Cycloaddition der Verbindungen II an die Dreifachbindung der Blausäure (vergleichbar der Mehrkomponentenreaktion aus Schiffschen Basen, Isonitrilen und Trialkylboranen[2]) und nachfolgender, offenbar allgemein gültiger HCN-Anlagerung an die semipolare B-N-Bindung kommt man zu den Heterocyclen IX.

Theoretischer Teil

I. "onium"- und "at"-Komplexe

Von G.Wittig[3] wurden erstmals "onium"- und "at"-Komplexe einander gegenübergestellt. Entsprechend der Stellung im Periodensystem der Elemente führt bei den Tetraalkylammonium-verbindungen die positive Aufladung des Zentralatoms zu einer kationischen Lockerung aller Liganden bzw.- durch induktiven Effekt - zu einer Erleichterung der Protonenabspaltung in α-Stellung(Bildung von Stickstoffyliden[4]):

$$[R_3\overset{\oplus}{N}\text{-}CH_2\text{-}R'] \xrightarrow{-H^{\oplus}} R_3\overset{\oplus}{N}\text{-}\overset{\ominus}{C}H\text{-}R' \xrightarrow[\text{(Stevens-Umlagerung)}]{\text{Kationotropie}^{4,5}} R_2N\text{-}\overset{R}{C}H\text{-}R'$$

symmetrisches Tetraalkylammoniumion — N-Ylid[4] — gemischtes Trialkylamin

($-R = -CH_2-R'$)

Bei den Tetraalkylboranaten macht umgekehrt die negative Zentralladung alle Liganden anionisch beweglicher, sie bewirkt also analog eine leichtere Hydridabspaltung bevorzugt in α-Stellung (Bildung von Boryliden[7]):

$$[R_3\overset{\ominus}{B}\text{-}CH_2\text{-}R'] \xrightarrow{-H^{\ominus}} R_3\overset{\ominus}{B}\text{-}\overset{\oplus}{C}H\text{-}R' \xrightarrow[\text{(Stevens analoge Umlagerung)}]{\text{Anionotropie}^{7}} R_2B\text{-}\overset{R}{C}H\text{-}R'$$

symmetrisches Tetraalkylboranat — B-Ylid[7] — gemischtes Trialkylboran

($-R = -CH_2-R'$)

Nach den Untersuchungen von R.Damico[6] an Tetraalkylboranaten macht sich dieser induktive Effekt auch spektroskopisch bemerkbar. So zeigen die - zum Bor α-ständigen - Methylengruppen eine starke Erniedrigung der C-H-Valenzschwingung (2770 cm^{-1}

gegenüber 2850 cm^{-1} bei normalen Methylengruppen). Im ^{1}H-NMR-Spektrum erscheinen die Signale dieser Methylenwasserstoffe bei 9,5 bis 10,5τ, die (chemische) Verschiebung beträgt 1 bis 2 ppm (Methylenprotonen in Alkanen: 8,6τ).

1. Borylide durch Hydridabspaltung.

H. Jäger und G. Hesse[7] erhielten Toluol, Di-n-butyl-octyl-4-boran und Lithiumchlorid bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Lithium-tetra-n-butyl-boranat.

Den Stickstoff- und Phosphoryliden entsprechend wurde ein inverses "Borylid" postuliert, eine neue Verbindungsklasse des vierbindigen Bors, die durch eine semipolare Bor-Kohlenstoff-Bindung gekennzeichnet ist. Die Isolierung dieses Borylids scheiterte an der rasch verlaufenden Stabilisierungsreaktion: eine "stevensanaloge" Umlagerung (Anionotropie):

$$Li\left[(H_9C_4)_4B\right] + C_6H_5CH_2Cl \longrightarrow LiCl + C_6H_5CH_3 + (H_9C_4)_3\overset{\ominus\,\oplus}{B}\text{-}CH\text{-}C_3H_7 \longrightarrow$$

Tri-n-butyl-borbutylid

$$\xrightarrow{\text{Anionotropie}} (H_9C_4)_2B\text{-}\underset{\displaystyle C_4H_9}{\underset{|}{CH}}\text{-}C_3H_7$$

Obwohl für den Mechanismus obiger Umsetzung auch verschiedene andere Theorien existieren[1,8,54], stellt diese Betrachtungsweise der Reaktion (mit dem Borylid als Zwischenprodukt) eine wertvolle "Arbeitshypothese" dar zum Verständnis nucleophiler Additionen an Verbindungen des dreibindigen Bors.

2.Borylide durch nucleophile Addition

Analog der Darstellung von Stickstoffyliden durch Addition elektrophiler Carbene an Amine[9]: $R_3N + \underline{C}R'_2 \longrightarrow R_3\overset{\oplus}{N}-\underline{\overset{\ominus}{C}}R'_2$ müßte man Borylide erhalten durch Addition sogenannter "nucleophiler Carbene" an Trialkylborane.Dies sind Verbindungen mit freiem Elektronenpaar am Kohlenstoff (ebenfalls im Singulett-Zustand),der durch benachbarte Gruppen (meist Heteroatome) zusätzlich mit Elektronen versorgt werden kann:

$$|C=\underline{O} \longleftrightarrow |\overset{\ominus}{C}\equiv\overset{\oplus}{O}| \qquad\qquad |C=\underline{N}-R \longleftrightarrow |\overset{\ominus}{C}\equiv\overset{\oplus}{N}-R$$

a.Addition von Kohlenmonoxid

A.B.Burg und H.J.Schlesinger[10] erhielten bereits 1937 ein derartiges Borylid als farblose,unpolare Substanz (Kp. -63°C) durch Einwirkung von Kohlenmonoxid auf Diboran:

$H_3B + C=O \longrightarrow H_3B-\overset{\ominus}{C}\equiv\overset{\oplus}{O}|$ Kohlenmonoxidborin (Borincarbonyl)

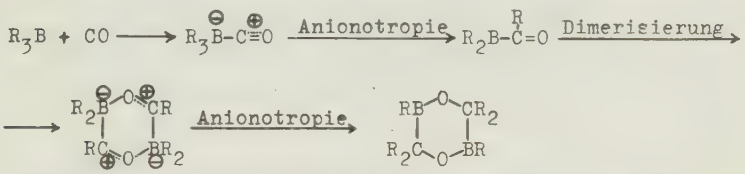
Die Strukturuntersuchung durch S.H.Bauer[11] anhand von Elektronenbeugungsaufnahmen ergab eine tetraedrische Anordnung der vier Liganden um das Bor als Zentralatom (mit einem H-B-H-Winkel von 114°) und eine lineare O-C-B-Gruppierung. Die deutliche Verkürzung des B-C-Abstands (um 0,09 Å) ist ein Hinweis auf das Vorliegen einer semipolaren B-C-Bindung.

Dagegen liegt im IR-Spektrum die Carbonylbande bei 2164 cm^{-1}, woraus man - wie beim freien Kohlenmonoxid[12](2143 cm^{-1}) - einen gewissen Dreifachbindungsanteil ableiten kann.

Nach A.B.Burg[13] stellt das Kohlenmonoxidborin ein System unsymmetrischer Dreizentrenbindungen dar,unter Einbeziehung der H-B-Bindungselektronen in eine Kohlenstoff-2p-Bahn.

Beim Erwärmen auf 0°C erfolgt keine Hydridübertragung zu $H_2B-\overset{H}{C}=O$, sondern Zerfall in die Ausgangsprodukte.

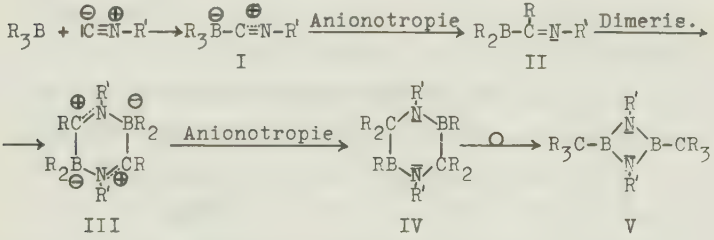
M.E.D.Hillman[14] erhielt aus Trialkylboranen und Kohlenmonoxid analoge Produkte, die sich jedoch unter den Reaktionsbedingungen dimerisierten und weiter umlagerten:



Hexaalkyl-2.5-dibora-1.4-dioxan

b. Addition von Isonitrilen.

Bei der Einwirkung von Isonitrilen auf BR_3 erhält man je nach Reaktionsbedingung und Art der Substituenten R und R' die Primäraddukte I oder verschiedene Endprodukte, die sich thermisch noch weiter umlagern lassen:



I II III IV V

Bezeichnung	R	R'	Literatur
Ia, IIa...	C_6H_5	C_6H_{11}	15)
Ib, IIb...	CH_3	tert.-C_4H_9	16)
Ic, IIc...	C_2H_5	C_6H_5	1,17)
Id, IId...	n-C_4H_9	H	
Ie, IIe...	C_2H_5	H	

α. Triphenylboran und Cyclohexylisonitril.

G.Bittner[15] erhielt Triphenyl-cyclohexylisonitril-boranat (Ia) als farblose, an der Luft unbeschränkt haltbare Substanz, die erst beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (126-128°C) wieder in die Ausgangskomponenten zerfällt. Dagegen läßt sich im Einschlußrohr bei 150°C die Anionotropie erzwingen: man erhält IIIa mit eindeutiger $\rangle C=\overset{\oplus}{N}-$ Bindung.

Die Strukturverhältnisse liegen hier ähnlich wie beim Kohlenmonoxidborin (s.S.11): Im IR-Spektrum von Ia ist die Bande der C-N-Dreifachbindung (bei 2255 cm^{-1}) um 130 cm^{-1} erhöht gegenüber dem freien Cyclohexylisonitril. Allgemein wird ein linearer Bau (I') angenommen[16] (sp-hybridisierter Stickstoff); also Isosterie mit (einfach) substituierten Alkinen.

Damit wird aber eine Ylid-Betain-Mesomerie unwahrscheinlich (d.h. I' kann nicht mit I'' mesomer sein), weil I'' nicht mehr linear gebaut ist (sp^2-Hybridisierung am Stickstoff!), mesomere Grenzformen jedoch definitionsgemäß gleiche räumliche Lage der Atome zueinander aufweisen müssen.

$R_3\overset{\ominus}{B}-C\equiv\overset{\oplus}{N}-R'$ $\qquad\qquad$ $R_3\overset{\ominus}{B}-\overset{\oplus}{C}=N-R'$

Betainform I' $\qquad\qquad$ Ylidform I''

Dies bedeutet, daß keine vollkommene Ladungsverschiebung vom Stickstoff zum Kohlenstoff eintreten kann, sondern nur Verlagerung von Partialladungen bis zu dem Grad, daß ein sogenannter "annähernd linearer Bau" noch erhalten bleibt:

$$R_3\overset{\ominus}{B}-C\equiv\overset{\oplus}{N}-R' \longleftrightarrow R_3\overset{\ominus}{B}-C\equiv N-R'$$

Einen ähnlichen Fall untersuchten W.Gerrard et al.[18] bei der Additionsverbindung aus Acetonitril und Bortrichlorid. Für VI'' mit sp^2-hybridisiertem Stickstoff wird ein C-N-B-Winkel von 120° gefordert. Röntgenographische Untersuchungen bestätigten in diesem Fall den linearen Bau (Struktur VI'). Interessanterweise tritt auch hier im IR-Spektrum eine deutliche Erhöhung der Nitrilbande (um 80 cm^{-1}) gegenüber dem "freien" Acetonitril auf.

$Cl_3\overset{\ominus}{B}-\overset{\oplus}{N}\equiv C-CH_3$ ist nicht mesomer mit $Cl_3\overset{\ominus}{B}-\overset{\oplus}{N}=C\diagdown CH_3$

VI' VI''

sp Hybridisierung am Stickstoff sp^2

β. Trialkylborane und Isonitrile.

In der aliphatischen Reihe gelang es J.Casanova jr.[16] ebenfalls das Primäraddukt zu isolieren: Aus Trimethylboran und tert.-Butylisonitril bekam er bei tiefen Temperaturen das 1:1-Addukt Ib (bis -70°C beständig), dessen IR-Spektrum ebenso eine Erhöhung der Bande der C-N-Dreifachbindung zeigt. Bei Raumtemperatur tritt Umwandlung in IIIb ein.

H.Witte[1] erhielt aus Triäthylboran und Phenylisonitril bei Raumtemperatur sogleich IIIc (mit intensiver $C=\overset{\oplus}{N}$-Bande). Durch Erhitzen auf 200°C entsteht daraus IVc, das sich bei 300°C in Vc umlagern läßt[17].

Die genaue Struktur der nicht eben gebauten Diazadibora-cyclohexane IV ist noch ungeklärt. Nach J.Casanova jr.[17] dürfte die Hybridisierung am Stickstoff zwischen sp^2 (Wannenform) und sp^3 (Sesselform) liegen.

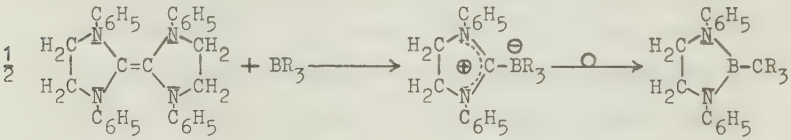
γ.Trialkylborane und Blausäure.

In dieser Arbeit wurden aus Blausäure und Tri-n-butyl- bzw.Triäthylboran bei Raumtemperatur gleich die Verbindungen IVd und IVe erhalten,die sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften eng an die N-substituierten Diaza-dibora-cyclohexane IV anschließen.Wahrscheinlich wird in diesem Fall die Umlagerung: III ⟶ IV durch die geringere Basizität des unsubstituierten Stickstoffs begünstigt.

c.Einige weitere Additionsreaktionen (zu Boryliden).

α.Addition des Wanzlick-Carbens.

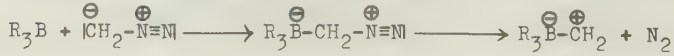
A.Haag[8] setzte Bis[1.3-diphenyl-imidazolidin-2-yliden] (ein nucleophiles Carben[19]) mit BR_3 um und bekam analoge Produkte,die aus umgelagerten Boryliden entstanden:



β.Addition von Diazomethan.

H.Meerwein und G.Hinz[20] ließen bei Raumtemperatur katalytische Mengen von Borsäureester bzw.Alkylboranen oder Borhalogeniden auf Diazomethan einwirken und erhielten reines,stickstoffreies Polymethylen.

Von S.W.Cantor und R.C.Osthoff[21] wird hierzu folgender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen:



J.Goubeau und K.H.Rohwedder[22] gelang es, durch Einwirkung von BF_3 in großem Überschuß auf Diazomethan bei tiefer Temperatur Fluormethylenbordifluorid als Zwischenprodukt dieser Polymerisation zu isolieren:

$$F_3\overset{\ominus}{B}-CH_2-\overset{\oplus}{N}\equiv N \xrightarrow{-\,N_2} F_3\overset{\ominus}{B}-\overset{\oplus}{CH_2} \xrightarrow{\text{Anionotropie}} F_2B-CH_2F$$

γ.Addition von Olefinen.

J.Furukawa, T.Tsuruta und S.Inoue[23] polymerisierten Äthen und Vinylverbindungen in homogener Reaktion mit katalytischen Mengen Tributyl- und Triäthylboran als ionogenem Kettenstarter. Hierbei entsteht vermutlich ein β-Borylid-Zwischenprodukt:

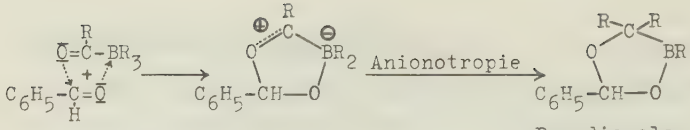
$$R_3B + H_2C=CHR \longrightarrow R_3\overset{\ominus}{B}-CH_2-\overset{\oplus}{CH_2}$$

II.Stabilisierung der ersten Umlagerungsprodukte durch 1.3-Cycloaddition.

Obwohl die 1:1-Primäraddukte meistens instabil sind, gelingt es doch immer, die Produkte der (ersten) Anionotropie durch entsprechend geführte 1.3-Cycloadditionen als Bor-Heterocyclen abzufangen, bevor Dimerisierung erfolgen konnte.

1.Bildung von Boradioxolanen.

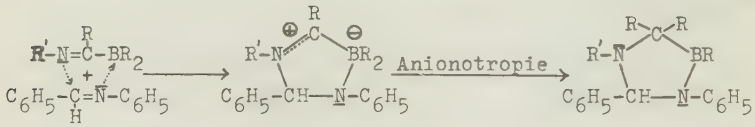
Bei der Reaktion von Kohlenmonoxid mit Trialkylboranen (s.S.12) gelang es M.E.D.Hillman[24], in einer Dreikomponentenreaktion die ersten Umlagerungsprodukte durch eine 1.3-Cycloaddition mit Benzaldehyd nachzuweisen:



2.Bildung von Diazaboracyclopentenen

a.R-N=C(R)-BR_2 (II) und Schiffsche Basen

W.Gulden[25] erhielt aus II und Benzaldehyd 1.3-Oxazolidine anstatt entsprechender Heteroringe.Dagegen ergibt II mit Schiffschen Basen die erwarteten Bor-Stickstoff-Fünfringe[2]:

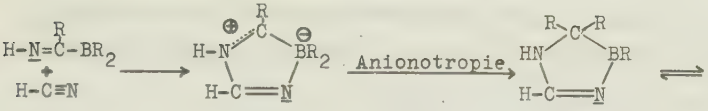


b.H-N=C(R)-BR_2 (IId,IIe) und Blausäure.

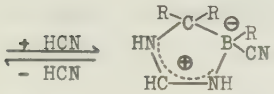
Analog den Schiffschen Basen verhält sich auch die Blausäure - der neugebildete Bor-Stickstoff-Fünfring VIII muß natürlich noch eine C-N-Doppelbindung besitzen.VIII konnte nur als nichtanalysenreines Tetraphenylboranat gefaßt werden.

Die Verbindungen IXd und IXe (R = n-C_4H_9, C_2H_5) stellen den indirekten Beweis für das Vorliegen der nicht

isolierten 1:1-Addukte $H-N\equiv C-BR_3$ (Id und Ie) dar.



VII VIII



IX

1.5.5-Trialkyl-1-cyano-1-bora-2.4-diazacyclopenten-(2)

III. Einige verwandte Umsetzungen von Borverbindungen mit Blausäure bzw. Cyaniden.

1. Borhalogenide und Blausäure[26].

Aus Blausäure und Bortrihalogeniden erhält man leichtflüchtige, luftempfindliche 1:1-Addukte, die beim Erwärmen keine Anionotropie eingehen, sondern wieder in ihre Ausgangskomponenten zerfallen. Wie bei Verbindung VI dürfte auch hier eine Bor-Stickstoff-Bindung vorliegen.

$$X_3B + N\equiv C-H \longrightarrow X_3B-N\equiv C-H \qquad X = F, Cl, Br$$

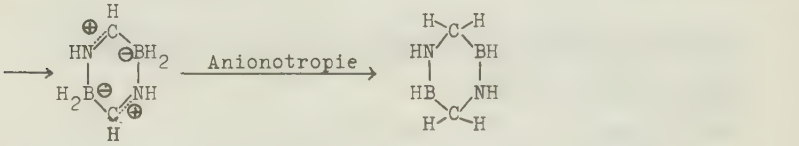
2. Diboran und Natriumcyanid[27].

Natriumrhodanid und Diboran ergeben das erwartete 1:1-Addukt $Na[H_3BSCN]$, doch Natriumcyanid reagiert nur im Verhältnis 2:1, d.h. das primär gebildete 1:1-Addukt reagiert mit dem "Borin" rascher als NaCN:

$$H_3B + NaCN \longrightarrow Na[H_3B-C\equiv N] \xrightarrow{+BH_3} Na^+[H_3B-C\equiv N-BH_3]$$

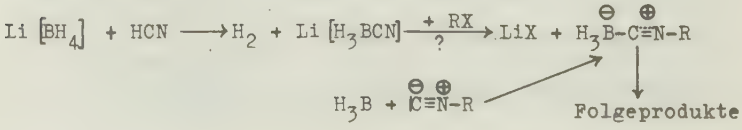
3.Diboran und Blausäure[28].

Im Gegensatz zu den Nitrilen erhält man aus Blausäure und Diboran nicht das erwartete N,N',N''-Trialkylborazol durch Hydridwanderung und Trimerisierung[28], sondern ein Produkt der Zusammensetzung: 2 HCN, B_2H_6 unbekannter Struktur. Da sein IR-Spektrum keine N≡C- und >N⊕=C-Banden zeigt, könnte es sich um das 1.4-Diaza-2.5-diboracyclohexan handeln:



4.Lithiumboranat und Blausäure[29].

Während Blausäure katalytisch leicht hydriert werden kann, wird sie von Lithiumboranat nicht reduziert, das Cyanidion ersetzt lediglich ein Hydridion unter Wasserstoffentwicklung. Wegen der großen Beständigkeit (sogar gegen kalte, verdünnte Mineralsäure!) wird das Vorliegen einer B-C-Bindung angenommen. Durch Alkylierung dieses Cyanoboranats sollte man zu den gleichen Verbindungen kommen, die J.Tanaka und J.C.Carter[30] aus Diboran und Isonitrilen erhielten:



5.Triphenylboran und Natriumcyanid.

Aus Natriumcyanid und Triphenylboran erhielten G.Wittig und P.Raff[29] Natriumtriphenylcyanboranat ("Cäsignost") unter Bildung einer weiteren Bor-Kohlenstoff-Bindung.Versucht man die zugrunde liegende Säure freizusetzen[31], entsteht ein instabiles Produkt,das allmählich in Blausäure und Triphenylboran zerfällt:

$$NaCN + B(C_6H_5)_3 \longrightarrow Na\left[(C_6H_5)_3BCN\right] \xrightarrow{+HX} NaX + H\left[(C_6H_5)_3BCN\right]$$

$$B(C_6H_5)_3 + HCN \longleftarrow H\left[(C_6H_5)_3BCN\right] \longrightarrow\!\!\!\!\!\!\rightarrow (C_6H_5)_3\overset{\ominus}{B}-C\equiv\overset{\oplus}{N}-H$$

IV.Reaktionsmechanismen der Einwirkung von HCN auf BR_3.

1.Bildung eines π-Komplexes und nachfolgende Umlagerung.

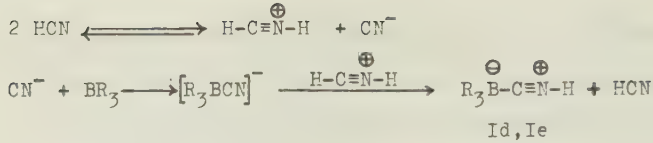
Analog den 1:1-Addukten aus Triphenylboran und Kohlenmonoxid[32]: $\overset{\oplus}{C}\equiv\overset{\ominus}{B}(C_6H_5)_3$ könnte man auch hier einen π-Komplex mit formal fünfbindigem Bor formulieren,der dann unter Bildung einer neuen Bor-Kohlenstoff-Bindung in Id,e übergeht:

$$\overset{\ominus}{N}\equiv C-H + BR_3 \longrightarrow H-\overset{\oplus}{N}\equiv C\rightarrow BR_3 \longrightarrow H-\overset{\oplus}{N}\equiv C-\overset{\ominus}{B}R_3$$

nichtklassischer Übergangszustand — Id,Ie

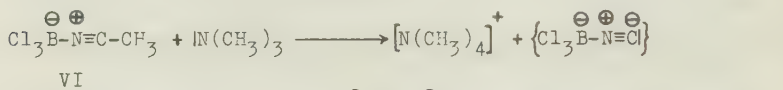
2.Dissoziation der Blausäure und Anlagerung des Cyanidions.

Obwohl flüssige Blausäure nur zum geringsten Teil dissoziiert ist (Ionenprodukt: $[H-\overset{\oplus}{N}\equiv C-H]\cdot CN^{\ominus} = 2\cdot10^{-19}$ bei 12°C),könnte doch durch fortwährendes Abfangen der - mit der freien Säure im Gleichgewicht stehenden - geringen Menge Cyanidionen allmählich die gesamte Blausäure zur Dissoziation gezwungen werden:

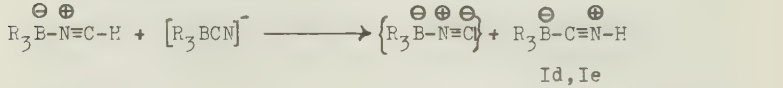


3.Bildung eines B-N-Addukts und nachfolgende Umlagerung.

Läßt man Trimethylamin auf VI einwirken,wird fast ausschließlich die C-C-Bindung gespalten und man erhält Tetramethylammonium-trichlorcyanboranat[33]:



Eine ähnliche intermolekulare Umlagerung ist auch für $R_3\overset{\ominus}{B}-\overset{\oplus}{N}\equiv C-H$ denkbar,wobei dann $[R_3BCN]^-$ die Rolle der Base übernehmen würde:

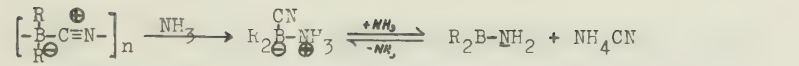


V.Additionsreaktionen der semipolaren B-N-Bindung.

1.Addition von Blausäure.

a.Ammonolyse von Cyanoboranen[34].

Durch Auflösen polymerer Dialkylcyanoborane in flüssigem Ammoniak erfolgt Depolymerisation unter Aminoboranbildung bis zum Gleichgewicht,an dessen Einstellung eine derartige Blausäure-Addition beteiligt ist:



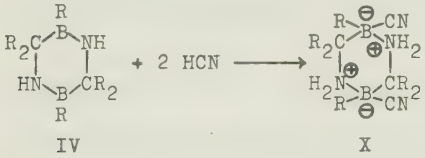
b.Reversible HCN-Anlagerung an Diazaboracyclopenten (VIIIe).

Die leichte HCN-Abgabe der Verbindung IXe beim Behandeln mit Silberionen bzw. im Massenspektrographen bestätigt ebenfalls diese Theorie einer Blausäureanlagerung an die semipolare B-N-Bindung (VIII ⟶ IX); vgl.S.18 .

Es gelang auch, Verbindung VIIIe (als Tetraphenylboranat) durch Behandeln mit HCN wieder in das entsprechende Derivat von IXe zurückzuführen, ein Beweis für die Reversibilität dieser Reaktion.

c.Anlagerung von HCN an Diazadiboracyclohexan (IVe).

Um die Allgemeingültigkeit dieser Blausäure-Addition zu überprüfen, wurde auch IVe mit HCN umgesetzt und die neue Verbindung X mit völlig anderen Eigenschaften (und einer Nitrilbande im IR-Spektrum) erhalten:

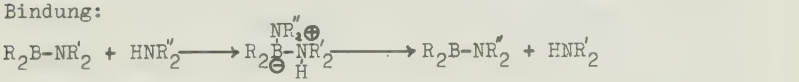


IV X

1.2.2.4.5.5-Hexaalkyl-1.4-dicyano-1.4-dibora-3.6-diazacyclohexan

2.Addition von Aminen.

Nach H.Nöth[35] verläuft die "Umamidierung" der Aminoborane über eine Addition der N-H-Gruppierung an die B-N-Bindung:



3.Addition von Chlorwasserstoff.

E.Wiberg[36] fand eine Addition von HCl an die B-N-Bindung,die dann bei Säureüberschuß und höherer Temperatur gespalten wird:

$$R_2B\text{-}\underline{N}R'_2 + HCl \longrightarrow R_2\overset{Cl\oplus}{\underset{\ominus}{B}}\text{-}\underset{H}{N}R'_2 \xrightarrow{HCl} R_2B\text{-}Cl + [H_2NR'_2]Cl$$

VI.Einzelbesprechung und Strukturermittlung der Diazadiboracyclohexane IVd und IVe.

Verbindung IVd (Nomenklatur nach P.M.Maitlis[37]):

1.2.2.4.5.5-Hexa-n-butyl-1.4-dibora-3.6-diazacyclohexan, $C_{26}H_{56}B_2N_2$ (418,4),farblose Nadeln (aus Äthanol);F.71°C.

Verbindung IVe:

1.2.2.4.5.5-Hexaäthyl-1.4-dibora-3.6-diazacyclohexan, $C_{14}H_{32}B_2N_2$ (250,0),farblose Nadeln (aus Äthanol);F.65°C.

1.Eigenschaften:

Wie bereits erwähnt,verhalten sich IVd und IVe ganz analog den am Stickstoff substituierten Verbindungen IVa,b,c, es sind also farblose,gut kristallisierende,luftbeständige Körper ausgeprägt unpolaren Baus.Sie sind unter Stickstoff unzersetzt schmelz- und destillierbar.Beide lösen sich in polaren organischen Lösungsmitteln weniger gut als in unpolaren und sind folglich auch in Wasser vollkommen unlöslich.

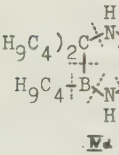
Die NH-Gruppe zeigt keinerlei basische Eigenschaften;der

Stickstoff ist weder alkylierbar noch acylierbar oder metallierbar.Durch konzentrierte Säuren oder Laugen erfolgt keine Hydrolyse der B-N-Bindung.Die B-C-Bindungen sind oxydativ schwer angreifbar: Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird nicht entfärbt,alkalisches Perhydrol oxydiert nur unvollständig, allein durch Chromyltrichloracetat[38] wird ein hinreichender oxydativer Abbau erreicht.

2.Strukturermittlung durch chemische Reaktionen(an IVd u.IVe).

a.Oxydation von IVd mit Chromyltrichloracetat[38].

Der Abbau mit $(Cl_3C\text{-}CO_2)_2CrO_2$ verläuft bereits bei -15°C vollständig und ergibt Di-n-butylketon (54 % d.Th.),Ammoniak (12 % d.Th.) und etwas n-Butanol.



$$\xrightarrow[\text{Hydrolyse}]{\text{Oxydation}} 2\ NH_3 + 2\ B(OH)_3 + 2\ HOC_4H_9 + 2\ (H_9C_4)_2CO$$

IVd

b.Addition von Blausäure an IVe (ergibt Xe).

Die bereits erwähnte Reaktion (s.S.22) ist ein Beweis für das Vorliegen einer semipolaren B-N-Bindung in der Verbindung IVe.Das entstandene 1.2.2.4.5.5-Hexaäthyl-1.4-dicyano-1.4-dibora-3.6-diaza-cyclohexan (Xe) ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich und schmilzt bei 333°C.

Xe unterscheidet sich auch im IR-Spektrum stark von IVe: Erwartungsgemäß ist die - der semipolaren Bindung entsprechende - starke B-N-Bande (bei 1481 cm^{-1}) verschwunden. Es dürfte schwierig sein,der neuen B-N-Bindung eine Bande zuzuordnen;es herrschen hier ähnliche Bindungsverhält-

nisse wie bei IIIa,b,c(s.S.12),wo dieses Problem ebenfalls noch nicht gelöst ist.

Die neue,starke Bande bei 1593 cm^{-1} ist als Schwingung der $\overset{\oplus}{N}H_2$-Deformation zu deuten[39].- Die Cyanbande (bei 2200 cm^{-1}) hat die gleiche Lage wie bei IXd und IXe (s.S.40).

Im Gebiet >3000 cm^{-1} sind an die Stelle der gerade noch erkennbaren NH-Bande in Verbindung IVe (bei 3400 cm^{-1}) drei neue,mittelstarke Banden (bei 3100,3180 und 3280 cm^{-1}) getreten.

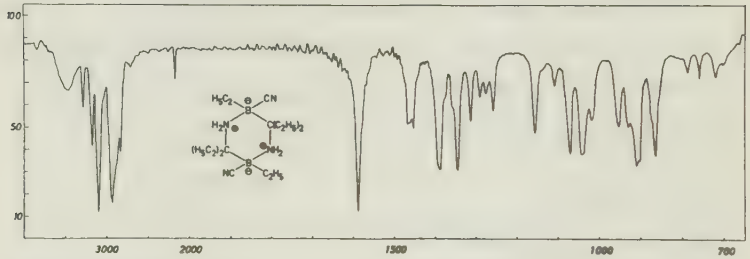


Abb.1 IR-Spektrum von Xe.(Ordinate:Durchlässigkeit in Prozent
Abszisse:Wellenzahlen in cm^{-1})

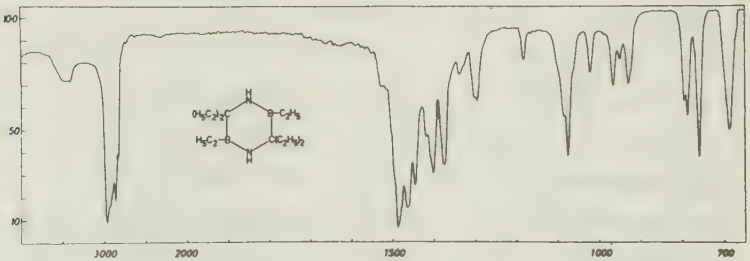


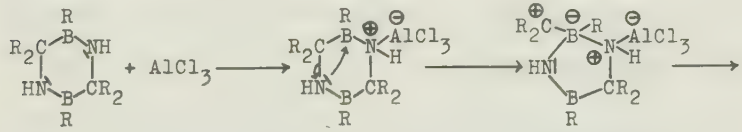
Abb.2 IR-Spektrum vonIVe.

Das Molekulargewicht von Xe muß wegen seiner Unlöslichkeit durch ein Massenspektrum bestimmt werden. Ein der Molmasse (304) entsprechendes Fragment konnte jedoch nicht festgestellt werden. Die größte gefundene Masse betrug 275 = Molmasse (304) - $C_2H_5^{\ominus}$ (29).

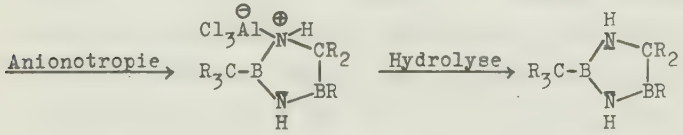
Aus der Unlöslichkeit und dem relativ hohen Schmelzpunkt von Xe kann auf eine hohe Ionisationsenergie und geringe Flüchtigkeit geschlossen werden. Es erfolgt dann bereits eine Abspaltung des Äthylanions, bevor es möglich war, der Verbindung die zur Molekül-Ionisation benötigte Energie zuzuführen. Auch die meisten der übrigen leichten Massenfragmente stützen die vorgeschlagene Formel.

c. Umlagerung von IVd mit Aluminiumchlorid[40]

Läßt man IVd mit überschüssigem wasserfreiem $AlCl_3$ in absolutem Petroläther 24 Stunden lang stehen und zersetzt anschließend mit wäßriger Natronlauge, erhält man das Produkt XId einer Umlagerung, die in gleicher Weise wie bei den N-substituierten Verbindungen IV verläuft[40]:

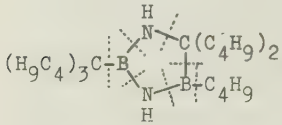


IVd



XId

Das 1-Tri-n-butylcarbinyl-3.3.4-tri-n-butyl-1.4-dibora-2.5-diazacyclopentan XId ist eine farblose,kristalline Verbindung (F.80°C;nicht analysenrein),die sich langsam an der Luft zersetzt und durch alkalisches Perhydrol oxydativ zu Ammoniak,Borsäure,n-Butanol,Tri-n-butylcarbinol und Di-n-butylketon abgebaut werden kann:



$\xrightarrow[\text{Hydrolyse}]{\text{Oxydation}}$ 2 NH_3 + 2 $B(OH)_3$ + HOC_4H_9 +

XId

+ $(H_9C_4)_3COH$ + $(H_9C_4)_2CO$

Auch IVe wurde mit $AlCl_3$ umgelagert und nach der Oxydation Triäthylcarbinol nachgewiesen.

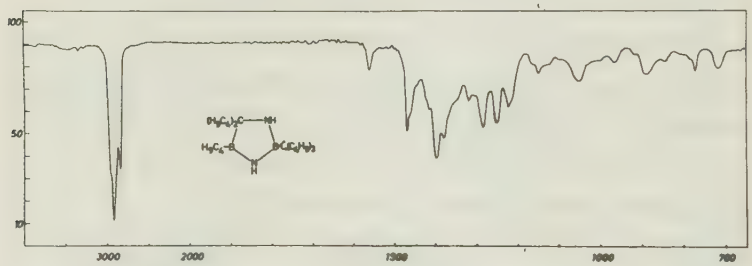


Abb.3 IR-Spektrum von XId.

Das IR-Spektrum von XId zeigt eine gute Übereinstimmung mit analog gebauten Verbindungen (s.Tabelle 1 auf S.28).

Die größte Ähnlichkeit weist die mittelstarke B-C-Bande der Anordnung: B-$C(C_4H_9)_3$ auf.Der zweiten B-C-Bindung (Gruppierung: B-C_4H_9) ist - wie bei den meisten derartigen Verbindungen - keine IR-Bande eindeutig zuzuordnen.

Die hypsochrome Verschiebung der B-N-Bande im Vergleich zu den N-phenylierten Verbindungen[8,40] läßt - neben der schwachen Intensität der NH-Bande (vgl.auch IVd !) - auf eine stärker ausgeprägt semipolare B-N-Doppelbindung in XId schließen.

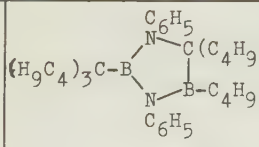
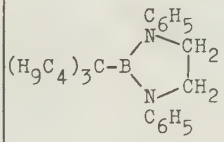
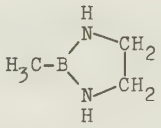
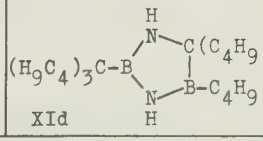
Lit.	Struktur	ν >B-CR_3	ν >B-N<	ν >NH
40		1215 cm^{-1}	1403 cm^{-1}	
8		1215 cm^{-1}	1353 cm^{-1}	
41			1583 cm^{-1}	3492 cm^{-1}
	 XId	1221 cm^{-1}	1562 cm^{-1}	3380 cm^{-1}

Tabelle 1.

3.Strukturermittlung von IVd und IVe anhand der Spektren.

a.Auswertung der Infrarotspektren.

Tabelle 2 zeigt die gute Übereinstimmung der IR-Banden von IVd und IVe mit denen ähnlich gebauter Verbindungen:

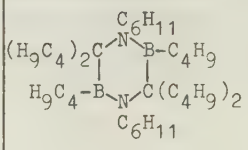
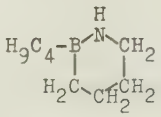
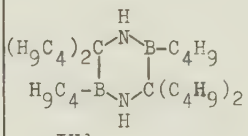
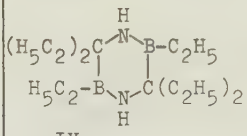
Lit.	Struktur	>B-C- x)	>B-N<	>N-H
1		1230 cm^{-1}	1471 cm^{-1}	
42		unveröffentlicht		3350 cm^{-1}
	 IVd	1240 cm^{-1}	1480 cm^{-1}	3380 cm^{-1}
	 IVe	1292 cm^{-1}	1481 cm^{-1}	3400 cm^{-1}

Tabelle 2 ; x) asymmetrische C-B-C-Streckschwingung.

Auch hier dürfte die fehlende Basizität von IVd, die geringe Intensität der NH-Banden, sowie die starke der B-N-Banden (in gleicher Lage wie bei den N-alkylierten Verbindungen IV[1]) auf einen semipolaren Charakter der B-N-Bindung hinweisen.

Die B-C-Banden zeigen mittelstarke Intensität, wie es für alkylsubstituierte Aminoborane typisch ist. Die bathochrome Verschiebung der B-C-Bande um ca. 50 cm^{-1} beim Übergang von der "Äthyl"-Verbindung IVe zur "n-Butyl"-Verbindung IVd ist auch bei den N-phenylierten Verbindungen IV feststellbar[1].

Das Fehlen einer $\rangle C=\overset{\oplus}{N}-$Bande (auch im UV-Spektrum der $3 \cdot 10^{-5}$molaren Lösung) schließt das etwaige Vorliegen der nichtumgelagerten Verbindungen IIId und IIIe aus.

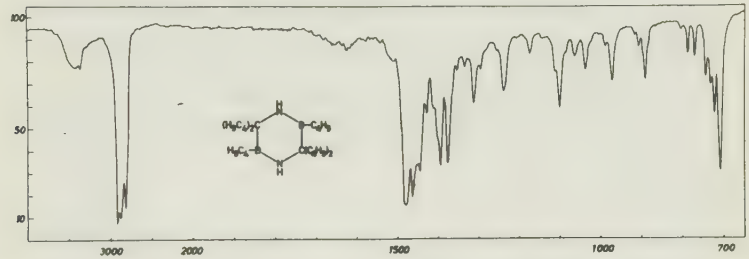


Abb.4 IR-Spektrum von IVd.

(Das IR-Spektrum von IVe zeigt Abb.2 auf S.25)

b. Auswertung der ^{1}H-NMR-Spektren.

α. Verbindung IVe

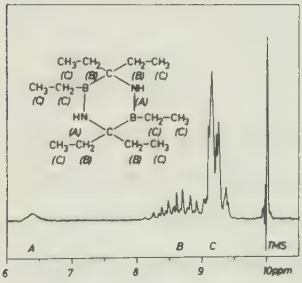


Abb.5 ^{1}H-NMR-Spektrum von IVe in CCl_4 bei 24°C.

Wegen des ungünstigen Verhältnisses J/δ sind die Resonanzsignale verzerrt und nicht völlig voneinander getrennt. Ihre Deutung ist deshalb etwas unsicher, soweit sie über die reine Auswertung der Integration und Lage der Signale (chemische Verschiebung) hinausgeht.

Protonenart A (>$\bar{N}$-H)

Berechnet 2 H, gefunden 1,9 H bei 6,4τ.

Das Resonanzsignal ist wesentlich flacher und um 1,4 ppm nach niedrigeren Feldstärken verschoben als in vergleichbaren Aminen (>N-H im Methylpiperazin: 7,88 [43]); ein weiterer Hinweis auf die verringerte Basizität der NH-Gruppe.

Protonenart B (-$\dot{C}$-CH_2-CH_3)

Berechnet 8 H, gefunden 8,4 H; Multiplett bei 8,1 bis 9,05τ, mit dem Schwerpunkt bei 8,7τ.

Typische Lage der Methylenprotonen einer >$C(C_2H_5)_2$-Gruppe. Die Schwerpunkte dieser Signale liegen im allgemeinen zwischen 8,2 und 8,9τ [44].

Die beiden Äthylgruppen am Kohlenstoff haben wegen der nichtplanaren Struktur des Heterorings (vgl. S. 14) eine verschiedene Umgebung. Deshalb findet man für die Methylenprotonen anstatt eines Quadrupletts (wie z.B. im Diäthylketon mit J = 6,8 Hz) ein Multiplett (mit einer mittleren Kopplungskonstanten von ebenfalls 6,8 Hz). Mit einiger Wahrscheinlichkeit könnte dieses Multiplett aus der Überlagerung zweier (verzerrter) Quadrupletts entstanden sein, die um die ungefähre Größe J versetzt sind (vgl. auch S. 46).

Protonenart C (-$\dot{C}$-C$\underline{H}_3$ und B-C$\underline{H}_2$-)

Berechnet 22 H,gefunden 23,1 H;Multiplett bei 9,05 bis 9,45τ.

Es sind wahrscheinlich zwei Multipletts,die nur unvollkommen getrennt sind und daher nicht einzeln integriert werden können:

Ein Multiplett von 9,05 bis 9,3τ: 18 Methylprotonen der Äthylgruppen:-CH_2-C$\underline{H}_3$ (normale Lage).

Ein Multiplett von 9,3 bis 9,45τ: 4 Methylenprotonen in α-Stellung zum Bor: B-C$\underline{H}_2$-CH_3.Die Signallage dieser Methylenprotonen bei hohen Feldstärken ist möglicherweise auf Strukturähnlichkeiten zwischen Aminoboranen $-\overset{\oplus}{N}=\underset{\ominus}{B}-C\underline{H}_2-$ und Tetraalkylboranaten[6] $-\underset{\ominus}{B}-C\underline{H}_2-$ (vgl.S.9) zurückzuführen.

β. Verbindung IVd.

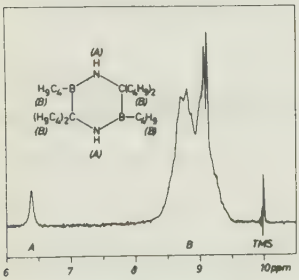


Abb.6 ^{1}H-NMR-Spektrum von IVd in CCl_4 bei 24°.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum der n-Butylverbindung IVd zeigt die gleichen Verhältnisse - doch werden die Resonanzsignale der C-Methylenprotonen von denen der C-Methylprotonen und der Methylenwasserstoffe in α-Stellung zum Bor nicht getrennt,so daß sie gemeinsam integriert werden müssen.

Protonenart A (>N-H).

Berechnet 2 H,gefunden 1,9 H bei 6,4τ.

Die Signalform ist steiler ausgebildet als bei IVe.

Protonenart B (-C-CH_2-C-,-CH_2-CH_3 und B-CH_2-).

Berechnet 54 H,gefunden 57,5 H;Multiplett von 8,3 bis 9,55τ.

c.Auswertung des ^{11}B-NMR-Spektrums von IVd.

Das ^{11}B-NMR-Spektrum (in Chloroform bei Raumtemperatur), das lediglich Aussagen über die Koordinationszahl des Bors und die Art der α-ständigen Atome erlaubt,zeigt ein breites Signal bei -44 ±2 ppm (bezogen auf $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ als externen Standard);ein typischer Wert für Aminoborane.

Die am Stickstoff durch den Cyclohexylrest substituierte Verbindung IV zeigt ebenfalls ein breites Signal bei -45 ±5 ppm.

VII.Einzelbesprechung und Strukturermittlung der Boradiazacyclopentene IXd und IXe.

Verbindung IXd:

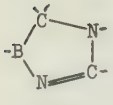
1.5.5-Tri-n-butyl-1-cyano-1-bora-2.4-diazacyclopenten-(2), $C_{15}H_{30}BN_3$ (263,3),farblose Kristalle (aus Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff);F.121°C.

Verbindung IXe:

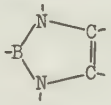
1.5.5-Triäthyl-1-cyano-1-bora-2.4-diazacyclopenten-(2), $C_9H_{18}BN_3$ (179,1),farblose Kristalle (aus Chloroform);F.120°C.

1.Eigenschaften:

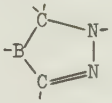
Die Verbindungen IXd und IXe (bzw.die zugrundeliegenden Verbindungen VIII) stellen die ersten Glieder eines neuen Vertreters der Diazaborole[37] (= Diazaboracyclopentene) dar:



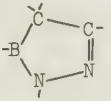
1.4.2-



1.3.2-



1.5.3-



1.5.2-

-Diazaborole

VIII	D.Ulmschneider u.J.Goubeau[45]	noch nicht dargestellt

(Jede Form existiert natürlich noch in verschiedenen Isomeren,je nach Lage der Doppelbindung).

IXd und IXe sind - wie die Verbindungen IV - farblose, gut kristallisierende,luftbeständige Körper,jedoch deutlich polarer gebaut und chemisch leichter angreifbar.Sie reagieren als ganz schwache Basen,bilden beständige Salze - sind aber am Stickstoff weder alkylierbar noch acylierbar oder metallierbar.

Unter Stickstoff sind sie ebenfalls unzersetzt schmelz- und destillierbar und lösen sich in unpolaren organischen Lösungsmitteln schlechter als in polaren.

Die aus den IR- und UV-Spektren ersichtliche $>C=\overset{\oplus}{N}-$Bindung kann weder durch komplexe Hydride noch durch katalytische Hydrierung abgesättigt werden.Diese auffallende Widerstandsfähigkeit gegen Reduktionsmittel zeigen auch die vergleichbaren Verbindungen III sowie die Imidazoline.

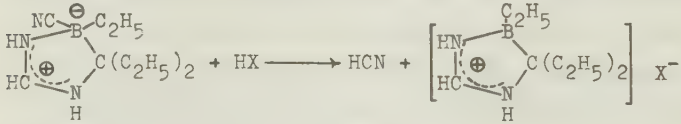
Die Formamidinium-Gruppierung $-\overset{H}{N}-\overset{H}{\underset{\oplus}{C}}-\overset{H}{N}-$ ist in IXd,e wider Erwarten sehr beständig. Bisher sind weder 1.2.3-unsubstituierte Formamidine (bzw. Imidazoline[46]), noch deren Salze bekannt.

2. Ermittlung der Struktur von IXe durch chemische Reaktionen.

a. Blausäureabspaltung aus IXe mit Mineralsäure bzw. Ag^+.

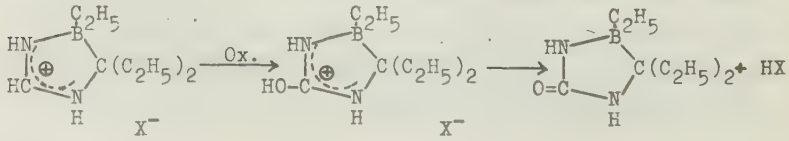
Durch Behandlung von IXe mit verdünnter Mineralsäure unter Stickstoff gelingt es, 1 Mol HCN freizusetzen, das mit Silberionen quantitativ als AgCN ausgefällt werden kann. Diese Hydrolysenreaktion liefert den eindeutigen chemischen Beweis, daß die Cyangruppe am Boratom sitzt.

Das entstandene Salz der "cyanfreien" Verbindung VIIIe läßt sich unter Stickstoff entweder als Hydrochlorid mit Äther extrahieren oder als Tetraphenylboranat ausfällen:



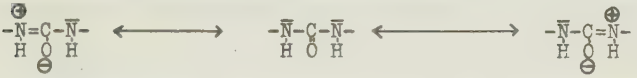
IXe HX von VIIIe

Beide Salze von VIIIe sind nicht analysenrein und sehr leicht oxydierbar: im IR-Spektrum erscheint eine Carbonylbande (bei 1700 cm^{-1}), die auf eine unvollständige Autoxydation - angreifend am Formamidin-Kohlenstoff - schliessen läßt:



HX von VIIIe XIIe

Durch die Harnstoff-Gruppierung ist die Basizität am Stickstoff soweit herabgesetzt, daß "Salzzerfall" eintritt. Die Carbonylbande im vergleichbaren 2-Imidazolidinon[47] liegt bei 1660 cm^{-1}. Wahrscheinlich wird diese hypsochrome Verschiebung (um 40 cm^{-1}) in XIIe durch die Nachbarstellung des dreibindigen Boratoms bewirkt. Da das freie Elektronenpaar am α-ständigen Stickstoffatom zur Bildung einer semipolaren B-N-Doppelbindung beansprucht wird, erfolgt eine Behinderung der Mesomerie:



Eine ähnliche hypsochrome Verschiebung zeigt diese "Amid-I-Bande" im N-Acetyl-pyrrol (bei 1732 cm^{-1}). Hier wird das freie Elektronenpaar am Stickstoff zur Aufrechterhaltung des benzoiden 6π-Pyrrol-Systems benötigt[48]. Dadurch wird es ebenfalls verhindert, an der erwähnten Mesomerie teilzunehmen, die für die Lage der Carbonylbande in "normalen" Amiden (bei 1640 cm^{-1}) verantwortlich ist.

Die Autoxydation der Salze von VIIIe führt rasch zum vollständigen Zerfall (Braunfärbung und Bildung von Diäthylketon), so daß es nicht gelingt, XIIe daraus rein zu isolieren.

In dem oben erwähnten Ätherauszug wurde als weiteres Autoxydationsprodukt noch Äthylborsäure $H_5C_2B(OH)_2$ nachgewiesen, ein Anzeichen für das Vorliegen der H_5C_2B - Gruppierung in VIIIe. Auch dieser Befund könnte durch oxydativen Abbau nicht erhalten werden, da hierbei ja die B-C-Bindungen gespalten werden.

Durch Anreiben mit Nujol unter Stickstoff gelingt es, die Oxydation zu vermeiden und vom Tetraphenylboranat (TPB) der Verbindung VIIIe ein IR-Spektrum ohne Carbonylbande zu erhalten (siehe Abb.11 auf S.43).

Es fehlt in diesem Spektrum eine starke B-N-Bande,die man als Anzeichen für die semipolare Doppelbindung erwarten würde.Wahrscheinlich wird das Elektronenpaar am Stickstoffatom in α-Stellung zum Bor für die bereits erwähnte Formamidinium-Mesomerie benötigt und kann daher nicht mehr im gewohnten Maß (wie bei den "normalen" Aminoboranen) zur Verfügung stehen.

Ungeklärt ist,warum im TPB von VIIIe der Formamidinium-Kohlenstoff durch Autoxydation angegriffen wird,während er in IXe so beständig ist.Der Grund darf nicht in einer teilweisen "Beeinflussung der Mesomerie" durch Bildung einer semipolaren B-N-Bindung (s.o.) gesucht werden,weil ja dann die bis jetzt nicht darstellbaren 1.2.3-unsubstituierten Imidazoliniumsalze mindestens ebenso beständig wie IXe,d sein müßten.

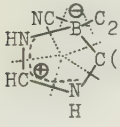
Überraschenderweise kann man auch von IXe ein luftbeständiges Tetraphenylboranat erhalten;sein IR-Spektrum (s.Abb.10 auf S.42) zeigt die Banden der Ausgangsverbindung IXe und zusätzlich die TPB-Banden (Pfeile).

Wie schon auf S.22 erwähnt,erhält man durch Blausäureanlagerung an das TPB von VIIIe das TPB von IXe wieder zurück (identische IR-Spektren).Dies ist der chemische Beweis für das Vorliegen einer semipolaren B-N-Bindung im TPB von VIIIe.

b. Oxydativer Abbau von IXe mit alkalischem Perhydrol[49)]

Nach Blausäureabspaltung aus IXe mit Silbernitrat wird das erhaltene Salz von VIIIe im Alkalischen mit überschüssigem Perhydrol oxydiert. Man erhält AgCN (95%), Diäthylketon (47%), Äthanol (32%) und Ammoniak (45%) - neben Borsäure und Kohlendioxid (das durch Oxydation des Hydrolysenprodukts Ameisensäure entsteht).

Da bei Perhydrol-Oxydationen organischer Substanzen ohnehin CO_2 als Nebenprodukt auftritt, ist die "Harnstoff-Verbindung" XIIe (s.S.35) der einzige chemische Beweis für das Vorliegen der Formamidinium-Gruppierung in IXe.

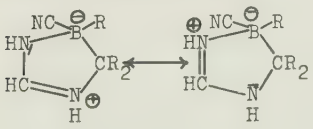


IXe

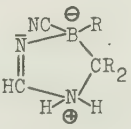
$$\xrightarrow{+\ CO_2} HCN + OC(C_2H_5)_2 + C_2H_5OH + 2\ NH_3 + B(OH)_3$$

3. Ermittlung der Struktur von IXd und IXe anhand der Spektren

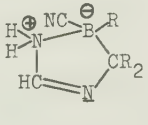
Prinzipiell sind - je nach Verteilung der beiden Protonen auf die Stickstoffatome - für IXd und IXe drei isomere Formen denkbar, die sich in ihren chemischen Abbauprodukten nicht unterscheiden:



IX



IX'

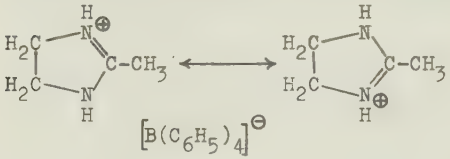


IX''

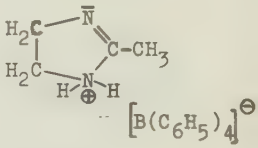
Die Form IX zeichnet sich gegenüber IX' und IX'' durch Mesomeriemöglichkeiten aus. IX' und IX'' müßten stärker basisch sein als IX, also beständigere Salze und vor allem mit Me-

thyljodid am tertiären Stickstoff ein Methojodid bilden. Gegen IX' spricht außerdem noch die Erfahrungsregel, daß diejenigen inneren Salze mit extrem entfernten Ladungen die unwahrscheinlicheren sind.

Die Imidazoliniumsalze (z.B. 2-Methyl-2-imidazolinium-TPB XIII) werden ebenfalls in der symmetrischen Form beschrieben[53]. Die Imidazoline bilden nur eine Reihe von Salzen[46]; von der unsymmetrischen Salzform XIII' müßte man erwarten, daß am tertiären Stickstoffatom in 3-Stellung noch ein weiteres Proton gebunden wird.



XIII



XIII'

Bei den Imidazoliumsalzen konnten H.A.Staab und A.Mannschreck[50] die symmetrische Salzform anhand des ^{1}H-NMR-Spektrums beweisen, doch dürften hier wegen des 6π-Systems des benzoiden Imidazoliumions besondere Zustände herrschen.

a.Auswertung der Infrarotspektren.

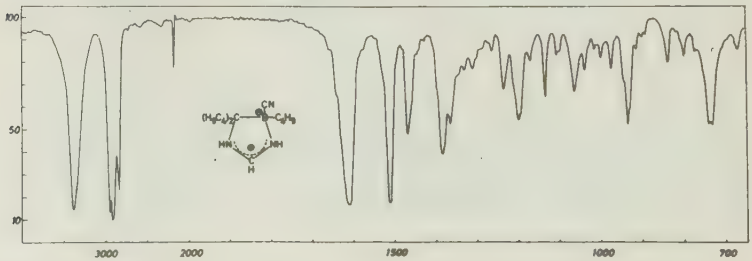


Abb.7 IR-Spektrum von IXd.

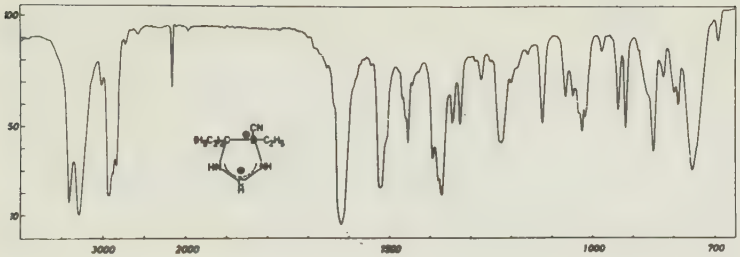


Abb.8 IR-Spektrum von IXe

Die Cyanbanden zeigen gute Übereinstimmung mit anderen Verbindungen der Gruppierung: $-\dot{B}-C\equiv N$.

Literatur	Verbindung	$\nu_{C\equiv N}$
29	$[NC-B(C_6H_5)_3]K$	2176 cm^{-1}
29	$[NC-B(C_6H_5)_3]Ag$	2265 cm^{-1}
	Xe	2200 cm^{-1}
	IXd	2200 cm^{-1}
	IXe	2200 cm^{-1}

Tabelle 3 .

Wie Tabelle 4 zeigt, spricht die Bandenlage für das Vorliegen einer homöopolaren N≡C-B-Bindung.

Verbindung	$\nu_{C\equiv N}$
KCN	2070 cm^{-1}
$HCN_{fl.}$	2097 cm^{-1}
$RCN_{aliph.}$	2240 bis 2260 cm^{-1}

Tabelle 4 .

Für die $\rangle C=\overset{\oplus}{N}-$-Bande liegt Vergleichsmaterial der Gruppierung $-\overset{\ominus}{B}-\overset{\oplus}{N}=C\langle$ vor[1,15] (siehe Tabelle 5), doch fehlt diesen Verbindungen III die erwähnte Formamidinium-Mesomerie.

IXd,e zeigen wieder die normale Lage - in den Salzen von Schiffschen Basen absorbiert die $\rangle C=\overset{\oplus}{N}-$Gruppe meist über 1600 cm^{-1}. Das Imidazoliniumsalz XIII besitzt die gleiche $\rangle C=\overset{\oplus}{N}-$Bande bei 1620 cm^{-1}.

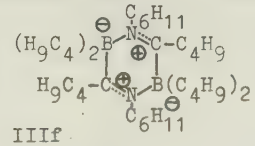
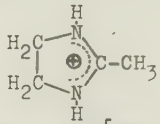
Lit.	Struktur	$\nu_{C=N}$	ν_{NH}
1	 IIIf	1592 cm^{-1}	
	 XIII $[B(C_6H_5)_4]^-$	1620 cm^{-1}	3380 cm^{-1}
	IXd	1610 cm^{-1}	3370 cm^{-1}
	IXe	1620 cm^{-1}	3280 cm^{-1} 3400 cm^{-1}

Tabelle 5 ; (C_6H_{11} = Cyclohexylrest)

Auch bei den intensiven NH-Banden findet man eine gute Übereinstimmung mit dem Imidazoliniumsalz XIII. Es ist noch ungeklärt, warum hier IXd nur eine Bande zeigt, das gleichgebaute IXe jedoch zwei. Wahrscheinlich kann die HN-Valenzschwingung bei IXd nicht mehr in zwei Einzelbanden aufgelöst werden.

Im Spektrum von IXe fällt noch eine deutliche Bande bei 2750 cm^{-1} auf. Nach R.Damico[6] dürfte sie der symmetrischen C-H-Valenzschwingung der Methylenprotonen in α-Stellung zum vierbindigen Bor zuzuschreiben sein.

Wie bei den Verbindungen III und XI sind auch hier den B-C- und B-N-Bindungen keine IR-Banden eindeutig zuzuordnen.

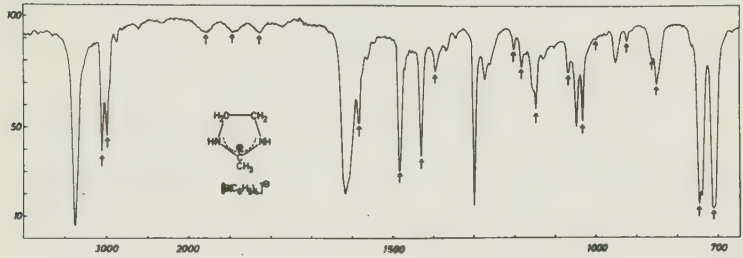


Abb.9 IR-Spektrum von XIII.(Pfeile: TPB-Banden)

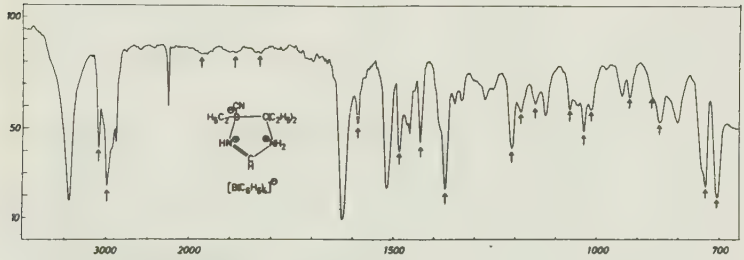


Abb.10 IR-Spektrum des TPB von IXe (Pfeile:TPB-Banden)

Das IR-Spektrum vom Tetraphenylboranat der Verbindung IXe (Abb.10) zeigt neben den TPB-Banden alle intensiven Banden von IXe mit geringfügigen Verschiebungen (z.B.liegt die Cyanbande bei 2240 cm^{-1}).

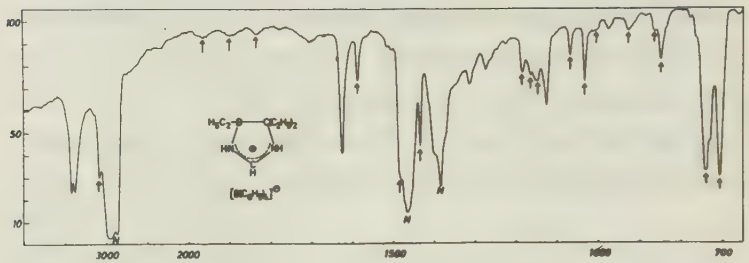


Abb.11 IR-Spektrum des TPB von VIIIe in Nujol.
Pfeile = TPB-Banden; N = Nujolbanden.

Im IR-Spektrum des Tetraphenylboranats der cyanfreien Verbindung VIIIe (Abb.11) ist - trotz Vorliegen einer zumindest teilweise semipolaren B-N-Bindung - keine B-N-Bande zu finden (s.S.37).

Eine Überdeckung dieser Bande durch TPB- oder Nujolbanden (im Gebiet von 1470 bis 1500 cm^{-1}) liegt nicht vor,weil das Hydrochlorid von VIIIe ebenfalls keine derartige B-N-Bande zeigt.

Im "fingerprint-Gebiet" unterscheiden sich die IR-Spektren der Tetraphenylboranate von IXe und VIIIe vor allem durch das Fehlen der intensiven Bande bei 1515 cm^{-1} (NH-Deformationsschwingung?) in letzterer Verbindung.Eine befriedigende Erklärung konnte hierfür noch nicht gefunden werden.

b.Auswertung der Ultraviolett-Absorption.

Die $\geq C=\overset{\oplus}{N}$-Bindung läßt auch im UV-Spektralbereich eine Absorption erwarten.IXd hat in Methanol ein Absorptionsmaximum bei 231 $m\mu$ (ε= 5350).Die Verbindung IIIf absorbiert bei

223 mμ (ε = 19500)[1] und 2-Methyl-2-imidazoliniumchlorid (vgl.XIII!) bei 221 mμ. Bei dieser Verbindung erfolgt keine Änderung der UV-Absorption durch die Salzbildung - im Gegensatz zu den N-substituierten Imidazolinen[51].

c.Auswertung der ^{1}H-NMR-Spektren.

Bei den ^{1}H-NMR-Spektren von IXd und IXe ist ebenfalls eine störende Verzerrung der Resonanzsignalformen festzustellen.Hierdurch und wegen der breiten und flachen NH-Signale (Quadrupolmoment des Stickstoffs) wird die Integration etwas verfälscht.

α.Verbindung IXd.

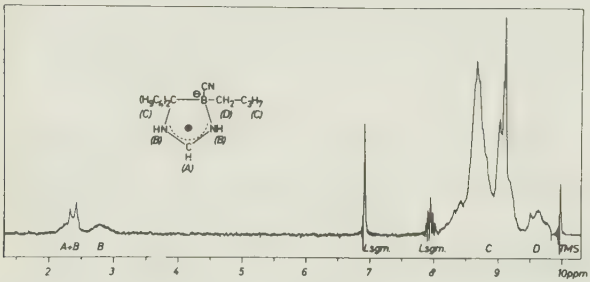


Abb.1 2 ^{1}H-NMR-Spektrum von IXd in $(D_3C)_2CO$ bei 23,5°C.

Protonenarten A und B ($\ominus$B-N-C-N-C-, H_a H_A H_B, $\oplus$).

Berechnet 3 H,gefunden 2,7 H;Multiplett bei 2,05 bis 2,55τ

Singulett bei 2,55 bis 3,1τ.

Die beiden Signale sind wegen ihrer breiten Form nicht einzeln integrierbar.Das Multiplett ist zusammengesetzt aus dem flachen Signal des Wasserstoffs am Stickstoff und und dem steileren Multiplett des "olefinischen" Wasserstoffs;beide fallen genau zusammen und sind nur an der ver-

schiedenen Signalform zu unterscheiden. Die Protonen am Stickstoff darf man wegen der Verschiebung zu niedrigen Feldstärken schon als acid bezeichnen. Es kann nicht entschieden werden, welches Resonanzsignal dem Proton am α-ständigen Stickstoff (in Bezug auf das Boratom) zukommt.

Die Vergleichsverbindung XIII zeigt ebenfalls ein flaches Signal der beiden Protonen am Stickstoff bei 2,6 bis 3,4τ.

Im unsubstituierten Pyrrol[55] findet man ein flaches Signal für den aciden Wasserstoff am Stickstoff bei ca. 2,0τ.

Beim Imidazoliumion[50] liegen die NH-Signale bereits bei negativen τ-Werten und das Signal des Protons am Kohlenstoff (in 2-Stellung) als Multiplett bei 1,4τ. Wahrscheinlich erfolgt hier Verschiebung nach niedrigeren Feldstärken wegen des "Ringstroms" des benzoiden Imidazoliumions.

Protonenart C (-$\dot{C}$-CH_2-$\dot{C}$- und -$\dot{C}$-CH_3)

Berechnet 25 H, gefunden 25,3 H; ein Multiplett bei 8,1 bis 9,4τ.

Protonenart D (-$\dot{B}$-CH_2-)

Berechnet 2 H, gefunden 2,3 H; ein Multiplett bei 9,4 bis 9,8τ, mit dem Schwerpunkt bei 9,6τ.

Die extreme Lage der α-ständigen Methylenprotonen[6] ist ein weiterer Hinweis für das Vorliegen des vierbindigen Bors in IXd (vgl S.10).

β. Verbindung IXe

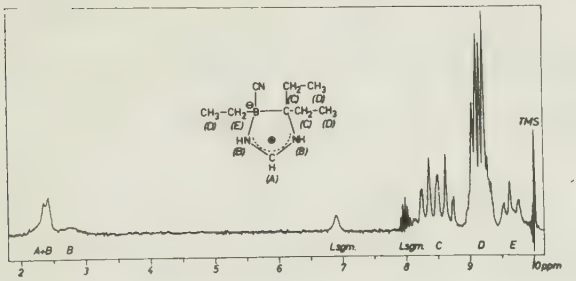


Abb.13 ^{1}H-NMR-Spektrum von IXe in $(D_3C)_2CO$ bei 23°C

Protonenarten A und B ($\ominus$-B-N-C-N-C-, H_B H_A H_B, $\oplus$)

Berechnet 3 H, gefunden 2,5 H; ein Multiplett bei 2,1 bis 2,5τ,
Singulett bei 2,6 bis 3,0τ.

Protonenart C (-Ċ-CH_2-CH_3)

Berechnet 4 H, gefunden 4,1 H; Multiplett bei 8,0 bis 8,85τ, mit dem Schwerpunkt bei 8,5τ.

Wie bei IVe (s.S.31) ist auch dieses Multiplett aus zwei (verzerrten) Quadrupletts zusammengesetzt denkbar, die um den ungefähren Betrag der Kopplungskonstanten (J = 7,5 Hz) versetzt sind. In Bezug auf die Gruppierung: $(H_5C_2)_2C<$ bestätigen sich also IVe und IXe gegenseitig.

Protonenart D (-CH_2-CH_3)

Berechnet 9 H, gefunden 8,8 H; Multiplett bei 8,85 bis 9,4τ, mit dem Schwerpunkt bei 9,15τ.

Protonenart E ($\dot{B}$-C$\underline{H}_2$-)

Berechnet 2 H,gefunden 2,0 H;Multiplett bei 9,4 bis 10,0τ, mit dem Schwerpunkt bei 9,7τ.

Das erwartete Quadruplett ist so stark verzerrt,daß nur ein "deformiertes Triplett" (Kopplungskonstante J = 6 bis 8,3 Hz) erscheint.Auch hier ist die extreme Lage der Methylenprotonen der α-Stellung zum vierbindigen Bor zuzuschreiben (Abschirmung durch die Elektronen der polarisierten B-C-Bindungen)[6].

d.Auswertung des ^{11}B-NMR-Spektrums von IXe.

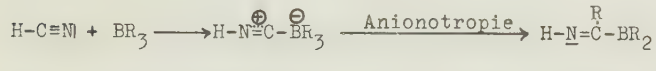
Das ^{11}B-Kernresonanz-Spektrum von IXe in Methanol bei Raumtemperatur zeigt ein scharfes Signal bei 6,5 ppm (bezogen auf $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ als externen Standard).Dies ist ein typischer Wert für vierbindiges Bor in Aminboranen $R'_3\overset{\oplus}{N}\text{-}\overset{\ominus}{B}R_3$ [52].

Die Verbindungen III (mit der gleichen Struktur $=\overset{\oplus}{\dot{N}}\text{-}\overset{\ominus}{\dot{B}}\text{-}$) zeigen Resonanzsignale von -10 bis 10 ppm.

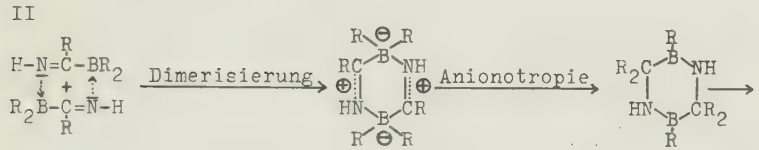
e.Auswertung des Massenspektrums von IXe

Das Massenspektrum von IXe zeigt als größten Massenpeak die Molmasse 179.Das Hauptfragment hat die Masse 152 = 179 - 27 (= HCN);es wird also das Kation von VIIIe bevorzugt gebildet (s.S.22).

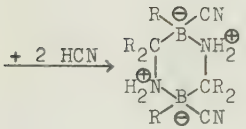
Zusammenfassendes Schema einiger Umsetzungen dieser Arbeit



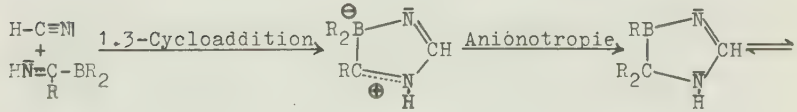
I II



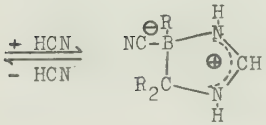
II III IV



X



II VII VIII



IX

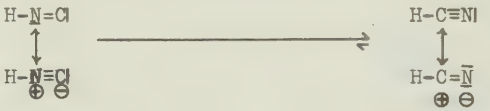
Id,IId... R = n-C_4H_9

Ie,IIe... R = -C_2H_5

VIII. Anhang: Über die Existenz des sog. Isonitrilwasserstoff.

Einige Reaktionen der reinen Blausäure verleiten zu der Vermutung, daß sie aus einem Gemisch von Cyanwasserstoff HCN und Isonitrilwasserstoff HNC bestehe. So erhält man z.B. aus Blausäure und Diazomethan Acetonitril neben Methylisonitril[56]. Auf Grund der starken Giftwirkung wurde gleichfalls ein Isonitrilwasserstoff postuliert[57], weil die Isonitrile ja auch giftiger seien als die Nitrile.

Bereits 1921 stellten jedoch H. Meyer und P. Hopff[58] fest, daß allein aus chemischen Gründen keine "Nitril-Isonitril-Tautomerie" der Blausäure gefolgert werden kann, wie es trotzdem immer wieder geschieht[59].



Isoblausäure (Isonitrilwasserstoff) — Blausäure (Nitrilwasserstoff)

Bei keiner Blausäurereaktion kann man nämlich eine vorhergehende Dissoziation ausschließen, wodurch das "ambidente" Cyanidion ($\overset{\ominus}{|}C\equiv N| \leftrightarrow |C=\overset{\ominus}{\underline{N}}$) freigesetzt wird. Diese zweifache Reaktionsmöglichkeit des CN^- wird auch aus der Reaktion zwischen Alkylierungsmitteln und anorganischen Cyaniden ersichtlich. Nach E.S. Gould[60] entstehen hierbei bevorzugt Isonitrile (also Angriff am Stickstoffatom), wenn die Reaktion mehr S_N1-Charakter besitzt. Umgekehrt erhält man überwiegend Nitrile (Angriff am Kohlenstoffatom) bei Vorliegen eines S_N2-Reaktionsablaufs.

Das Problem der tautomeren Blausäure kann also nur anhand physikalischer Untersuchungen geklärt werden.

Es gelang nicht, die Isoform durch fraktionierte Destillation oder Kristallisation anzureichern[58].

Auch die gemessenen Molekülgrößen der Blausäure (z.B. Verbrennungswärme oder Parachor) unterscheiden sich nicht von den aus Inkrementen berechneten Werten[58]. Die extremen Werte der Dielektrizitätskonstanten (DK = 115), der hohe Siede- und Schmelzpunkt (25,7°C bzw. -13,4°C) und das ausgeprägte Dipolmoment wurden auf das Vorliegen linearer Assoziate: ····C≡N····H····C≡N····H- in der flüssigen Blausäure zurückgeführt[61].

Konnten diese negativen physikalischen Befunde noch mit einer sehr hohen Einstellgeschwindigkeit des Tautomeriegleichgewichts bzw. einem Isonitrilanteil unterhalb der Erfassungsgrenze der Untersuchungsmethoden erklärt werden - die Auswertung der Infrarot- und Ramanspektren spricht eindeutig für den reinen Cyan- und gegen einen tautomeren Isocyanwasserstoff.

Die Spektren zeigen eine befriedigende Übereinstimmung der CH-Valenzschwingung in monosubstituierten Alkinen (3290 bis 3390 cm^{-1}) und in der HCN (bei 3312 cm^{-1}).[62] Im Gebiet 3000 cm^{-1} ist keine weitere Bande vorhanden, die man der NH-Schwingung im Isocyanwasserstoff zuordnen könnte.

Eine von A.Dadieu[63] fälschlicherweise dem Isonitrilwasserstoff zugeschriebene schwache Cyanbande bei 2063 cm^{-1} (neben der starken Nitrilbande des HCN bei 2097 cm^{-1}) konnte von G.Herzberg[64] als Nitrilbande des $H^{13}CN$ ge-

deutet werden.Der Isocyanwasserstoff kann folglich nur in weitaus geringerer Menge als $H^{13}CN$ (≪0,5 %) in der Blausäure enthalten sein.Die Abweichung der berechneten Cyanbandenlage für $H^{13}CN$ vom gemessenen Wert betrug weniger als 1 cm^{-1}.[65]

Eine gaschromatographische Auftrennung der Blausäure in zwei Fraktionen ("Nitril- und Isonitrilwasserstoff") ist vermutlich ebenfalls als Isotopentrennung zu erklären. Über physikalische Eigenschaften der einzelnen Fraktionen wurde nichts veröffentlicht[66].

W.Brügel,G.Daumiller und O.Rommel[67] fanden,daß Alkalicyanide,die längere Zeit bis zum Schmelzpunkt erhitzt wurden,im IR-Spektrum statt der ursprünglichen Nitrilbande bei 2100 cm^{-1} eine neue Bande bei 2250 cm^{-1} zeigen.Die Autoren schreiben diesen Befund ohne befriedigende Begründung einer "Isonitrilform" des Cyanids zu.Über Struktur und chemische Eigenschaften dieser neuartigen,aus Äthylglykol umkristallisierbaren Cyanide wurde nichts berichtet.

Durch Behandeln von $Na[N{\equiv}C\text{-}M(CO)_5]$ - (M = $\overset{VI}{Cr}$,$\overset{VI}{Mo}$,$\overset{VI}{W}$) - mit wäßriger Salzsäure konnte ein Addukt des Isonitrilwasserstoffs erhalten werden.[68] Die IR- und ^{1}H-NMR-Spektren von $H\text{-}\overset{\oplus}{N}{\equiv}C\text{-}\overset{\ominus}{M}(CO)_5$ beweisen das Vorliegen der NH-Gruppe.

In den Verbindungen III (z.B.$H\text{-}\overset{\oplus}{N}{\equiv}C\text{-}\overset{\ominus}{B}(C_6H_5)_3$)(vgl.S.20) ist das Elektronenpaar am Kohlenstoff in gleicher Weise blockiert,so daß die Umlagerung: HNC⟶HCN unterbunden wird.Wahrscheinlich ist jedoch der Ionenradius des Bor zu klein;es tritt daher Zerfall in HCN und Triphenylboran ein[31].

Experimenteller Teil

I. Vorbemerkungen

Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden mit dem Heizmikroskop der Firma H.Bock (Bad Oeynhausen) bestimmt.

Die thermoelektrischen Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten mit dem Dampfdruck-Osmometer (Modell 301A) der Firma Mechrolab Inc.(Kalifornien).

Alle in dieser Arbeit gezeigten Infrarot-Spektren (in den Abbildungen bedeutet die Ordinate Durchlässigkeit in Prozent,die Abszisse Wellenzahlen in cm^{-1}) wurden - wenn nicht anders erwähnt - mit Preßlingen aus 1 g Kaliumbromid und 2 mg Substanz im Doppelstrahlmonochromator "Leitz" Nr.86 aufgenommen.

Die Massenspektren wurden von einem hochauflösenden "Atlas"-Gerät erhalten.

Die Durchführung der gaschromatographischen Analysen erfolgte mit dem Perkin-Elmer-Fraktometer 116.

Die Protonenkernresonanzspektren wurden mit einem "Jeol"-60 MHz-Gerät aufgenommen,die ^{11}B-NMR-Spektren mit einem "Varian"-HA 100-Gerät.

II. Einwirkung von Blausäure auf Triäthylboran

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rührer und Druckausgleichs-Tropftrichter (der gleichzeitig als Gaseinlaß dient) wird ein Gemisch aus 500 g (5,1 Mol) konzentrierter Schwefelsäure,200 ml Wasser und etwas $FeSO_4$ vorgelegt.Nach gründli-

chem Durchspülen der gesamten Apparatur mit nachgereinigtem Stickstoff läßt man innerhalb vier Stunden die Lösung von 250 g (5,1 Mol) Natriumcyanid in 300 ml Wasser zutropfen. Die freigesetzte HCN wird zusammen mit einem Stickstoffstrom in einem $CaCl_2$-U-Rohr (bei 40°C) getrocknet und in 83,5 g (0,85 Mol) Triäthylboran (Fa. Kali-Chemie A.G., Hannover) in einem 250 ml-Kolben eingeleitet. Durch zehnstündiges Erwärmen des Entwicklungsgefäßes auf 50°C im N_2-Strom erreicht man ein Überdestillieren der restlichen Blausäure.

Im Reaktionsgefäß zeigt sich anfangs eine schwache Wärmetönung und es entsteht eine zweite flüssige Phase, die im Lauf der Reaktion immer mehr zunimmt. Durch intensives Rühren mit einem Magnetrührer sorgt man für eine gute Durchmischung beider Flüssigkeitsschichten. Nach vollständigem Übertreiben der HCN liegt wieder ein homogenes Reaktionsgemisch vor.

Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile bei 40 bis 50°C im Wasserstrahl- und im Hochvakuum erhält man ein farbloses Öl, das in einer kleineren Apparatur destilliert wird:

Das bei 90 bis 100°/0,01 mm erhaltene farblose Öl schied nach Anreiben mit Methanol Kristalle aus, die zweimal aus Äthanol umkristallisiert wurden. Es ergaben sich 5 g (≙5%; berechnet auf $B(C_2H_5)_3$) Verbindung IVe; F. 65°C.

Analyse IVe (1.2.2.4.5.5-Hexaäthyl-1.4-dibora-3.6-diaza-cyclohexan)

$C_{14}H_{32}B_2N_2$ (250,0)

Einwaage:5,048 mg;CO_2:12,477 mg;H_2O: 5,712 mg

gef.C 67,45 %,H 12,66 %

ber.C 67,24 %,H 12,89 %

Einwaage: 4,088 mg;v = 0,402 cm^3,p = 732 Torr,t = 26°C

gef.N 11,21 %

ber.N 11,20 %

Molekulargewichtsbestimmung von IVe:Thermoelektrisch in Chloroform bei 37°C

gef.258,3

ber.250,0

Bei 85 bis 100°/0,001 mm geht ein hellgelbes Öl über,das nach Anreiben mit Chloroform/Benzol teilweise kristallisiert.Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chloroform wurden 23 g (≙15%) IXe erhalten;F.120°C.

Analyse IXe (1.5.5-Triäthyl-1-cyano-1-bora-2.4-diazacyclopenten-(2))

$C_9H_{18}BN_3$ (179,1)

Einwaage: 4,566 mg;CO_2: 10,117 mg;H_2O: 4,096 mg

gef.C 60,47 %,H 10,04 %

ber.C 60,36 %,H 10,13 %

Einwaage: 3,041 mg;v = 0,653 cm^3,p = 720 Torr,t = 25°C

gef.N 23,30 %

ber.N 23,46 %

Molekulargewichtsbestimmung von IXe : Thermoelektrisch in Essigester bei 37°C

gef.177

ber.179,1

Massenspektrum von IXe

Massenpeak der Molmasse(= größte gefundene Masse)

gef.179

ber.179,087

Massenpeak von VIIIe (= Molmasse - HCN)

gef.152

ber.152,06

(Die Intensität dieses stärksten Peaks im Massenspektrum ist zehnmal stärker als der Peak der Molmasse).

Der Destillationsrückstand stellt ein bor- und stickstoffhaltiges,dunkelbraunes Harz dar,aus dem keine kristallinen Verbindungen mehr isoliert werden konnten.

III.Einwirkung von Blausäure auf Tri-n-butylboran

Das nach vorstehendem Verfahren aus 80 g (0,44 Mol) Tri-n-butylboran (Fa.Kali-Chemie A.G.,Hannover) und gasförmiger Blausäure - erhalten aus 132 g (2,7 Mol) Natriumcyanid in 200 ml Wasser und 265 g (2,7 Mol) konz. Schwefelsäure, verdünnt mit 200 ml Wasser,sowie etwas $FeSO_4$ - dargestellte Öl wird ebenfalls im Hochvakuum destilliert:

Bei 120 bis 135°C/0,01 mm wurde ein farbloses Öl erhalten, das nach Anreiben mit Methanol kristallisierte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol wurden 9,5 g (≙10 %) IVd erhalten; F. 71°C.

Analyse IVd (1.2.2.4.5.5-Hexa-n-butyl-1.4-dibora-3.6-diazacyclohexan)

$C_{26}H_{56}B_2N_2$ (418,4)

Einwaage: 4,678 mg; CO_2: 12,820 mg, H_2O: 5,685 mg

gef. C 74,77 %, H 13,60 %

ber. C 74,64 %, H 13,49 %

Einwaage: 3,104 mg, v = 0,194 cm^3, p = 729 Torr, t = 23°C

gef. N 6,91 %

ber. N 6,69 %

Molekulargewichtsbestimmung von IVd

Thermoelektrisch in Chloroform bei 37°C

gef. 408

ber. 418,4

Bei 160 bis 180°C/0,001 mm ging ein hellgelbes Öl über, das nach Anreiben mit Benzol z.T. kristallisierte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff wurden 2,35 g (≙2%) IXd erhalten; F. 121°C.

Analyse IXd (1.5.5-Tri-n-butyl-1-cyano-1-bora-2.4-diazacyclopenten-(2))

$C_{15}H_{30}BN_3$ (263,3)

Einwaage: 4,250 mg; CO_2: 10,617 mg, H_2O: 4,274 mg

gef. C 68,18 %, H 11,25 %

ber. C 68,43 %, H 11,48 %

Einwaage: 3,457 mg;v = 0,481 cm^3;p = 737 Torr;t° = 26°C

gef.N 15,70 %

ber.N 15,96 %

Molekulargewichtsbestimmung von IXd

Thermoelektrisch in Chloroform bei 37°C

gef.261

ber.263,3

Auch hier konnten aus dem Destillationsrückstand - einem dunkelbraunen bor- und stickstoffhaltigen Harz - keine einheitlichen Verbindungen mehr isoliert werden.

IV.Strukturermittlung der Verbindungen IV durch chemische Reaktionen

1.Oxydation von IVd mit Chromyltrichloracetat[38,1)].

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter löst man 3 g (7,2 mMol) IVd in 80 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff,tropft bei -15°C 350 ml einer 0,25 molaren Lösung von $(Cl_3CO_2)_2CrO_2$ in Tetrachlorkohlenstoff während zweier Stunden zu und läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen.

Durch Versetzen mit wäßriger Lauge und dreistündiges Erwärmen auf 30°C erreicht man eine Zersetzung des Chrom-Komplexes und die Verseifung des Trichloressigsäure-n-butylesters.Gleichzeitig wird mit einem Stickstoffstrom das gebildete Ammoniak in die nachgeschaltete Salzsäure-Waschflasche übergetrieben.

Die beiden Schichten werden hierauf getrennt,die wäßrige Suspension der schwerlöslichen Chromverbindungen nochmals im Kutscher-Steudel-Apparat mit Äther über Nacht extrahiert und die vereinigten Äther- und CCl_4-Lösungen über Natriumsulfat getrocknet.Nach Abdestillieren der Lösungsmittel über eine 30 cm-Kolonne erhält man zwei Fraktionen:

Fraktion 1: 76 bis 85°C/15 mm 0,16 g

Fraktion 2: 86 bis 100°/15 mm 1,22 g

Die gaschromatographische Analyse (2 m Didecylphthalat auf Kieselgur "Merck",Helium,160°C) zeigt,daß Fraktion 1 aus Di-n-butylketon neben etwas CCl_4,Fraktion 2 aus Di-n-butylketon neben Spuren n-Butanol besteht.

Insgesamt ergaben sich 1,1 g Di-n-butylketon (≙54 % d.Th.). Das durch Chromatographie an Kieselgel/Chloroform gereinigte,analysenreine 2.4-Dinitrophenylhydrazon des Di-n-butylketon beider Fraktionen stimmte mit authentischem Material in Mischschmelzpunkt (41°C) und R_f-Wert überein.

Der Inhalt der Waschflasche wurde am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt und durch Formoltitration[69] hierin 93 mg (≙12 % d.Th.) Ammonchlorid bestimmt.Auch das IR-Spektrum des erhaltenen Salzes stimmte mit dem von NH_4Cl völlig überein.

2.Einwirkung von Blausäure auf IVe

Bei einem Ansatz aus HCN und Triäthylboran im Verhältnis 6:1 (vgl.S.52) bildete sich in dem Öl schon vor der Destillation ein Niederschlag,der nach zweimaligem Aus-

waschen mit Methanol analysenreines Xe darstellt; F.333°C.

Zum Vergleich wurde die Lösung von 0,5 g IVe und 0,5 g Natriumcyanid in Methanol/Wasser mit Eisessig angesäuert. Der schwerlösliche Niederschlag war nicht analysenrein und konnte wegen der völligen Unlöslichkeit durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden - die Infrarotspektren der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen sind identisch.

Analyse Xe (1.2.2.4.5.5-Hexaäthyl-1.4-dicyano-1.4-dibora-3.6-diazacyclohexan)

$C_{16}H_{34}B_2N_4$ (304,1)

Einwaage: 4,001 mg; CO_2: 9,207 mg; H_2O: 4,023 mg

gef.C 62,80 %, H 11,25 %

ber.C 63,19 %, H 11,27 %

Einwaage: 3,005 mg; v = 0,502 cm^3; p = 735 Torr; t = 26°C

gef.N 18,45 %

ber.N 18,42 %

Massenspektrum von Xe

Wegen des Isotopenverhältnisses ^{10}B : ^{11}B = 18,83 % : 81,17% ergeben sich für jedes Bruchstück mit zwei Boratomen drei verschieden schwere Massen ($^{10}B + {}^{10}B$, $^{10}B + {}^{11}B$, $^{11}B + {}^{11}B$), deren Intensitäten sich wie 1 : 8 : 16 verhalten.

Die Peaks der drei berechneten Molmassen (302,5; 303,5 und 304,5) traten nicht auf.

Die schwersten Bruchstücke (mit der stärksten Intensität) 273, 274 und 275 im erwarteten Verhältnis:

1 : 8 : 16 dürften das Produkt einer Äthylanion-Abspaltung aus Xe (berechnet: 273,4; 274,4 und 275,4) darstellen.

3.Umlagerung von IVd mit Aluminiumchlorid[40)]

Eine Lösung von 2,5 g (6 mMol) IVd in 25 ml absolutem Petroläther wird mit 6 g wasserfreiem $AlCl_3$ über Nacht stehen gelassen.

Der Petroläther ist jetzt völlig frei von gelöster Substanz,der ursprünglich pulverige Bodensatz breiig und nach braun verfärbt.

Unter guter Außenkühlung durch Eis-Kochsalz-Mischung wird das Reaktionsgemisch vorsichtig mit verdünnter wäßriger Natronlauge zersetzt,die Petroläther-Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase mit Äther extrahiert.

Nach Trocknung der vereinigten organischen Lösungen mit Natriumsulfat und Entfernung der gesamten Lösungsmittel am Rotationsverdampfer nimmt man den Rückstand in wenig Aceton auf und erhält durch Abkühlen auf -60° XId als farblosen kristallinen Niederschlag.

Das Infrarotspektrum der nochmals aus Aceton umkristallisierten,luftempfindlichen Kristalle (F.80°C;nicht analysenrein) stimmt gut mit dem der in gleicher Weise umgelagerten Diazadiboracyclohexane[40)] überein.

Die gesammelten Mutterlaugen wurden am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt und zusammen mit der kristallinen Verbindung XId in 20 ml Tetrahydrofuran ge-

löst,mit 0,5 g NaOH in wenig Wasser versetzt und mit überschüssigem Perhydrol oxydiert[49].Das durch einen Stickstoffstrom in die nachgeschaltete Salzsäure-Waschflasche übergetriebene Ammoniakgas konnte qualitativ als Ammonchlorid nachgewiesen werden.

Die Reaktionsmischung wird noch zwei Stunden lang zum Rückfluß erhitzt und über Nacht mit Äther in der Kutscher-Steudel-Apparatur extrahiert.Die Äther-Lösung trocknet man hierauf über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel über eine kurze Kolonne.

Die anschließende Destillation ergab vier Fraktionen, die gaschromatographisch (2 m Di-n-decylphthalat auf Kieselgur "Merck",Helium,81,5°C) untersucht wurden:

Fraktion 1: 65 bis 84° (n-Butanol neben viel THF)
Fraktion 2: 90 bis 100°/13 mm (Di-n-butylketon)
Fraktion 3: 100 bis 130°/13 mm (Tri-n-butylcarbinol und Di-n-butylketon)
Fraktion 4: 135 bis 172°/13 mm (Tri-n-butylcarbinol)

Mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin bildet Fraktion 2 ein gelbes DNP-Derivat,das nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel/Chloroform in Mischschmelzpunkt und R_f-Wert (Dünnschichtchromatographie) mit authentischem Material übereinstimmte.

Das Infrarotspektrum der Fraktion 4 war deckungsgleich mit dem von Vergleichs-Tri-n-butylcarbinol.

Fraktion 4 ergab mit Phenylisocyanat ein Phenylurethan,das aus Äthanol umkristallisiert,mit dem authen-

tischen Urethanderivat im Mischschmelzpunkt (81°C) übereinstimmt.

4.Umlagerung von IVe mit Aluminiumchlorid[40].

Auf analoge Weise wurde 1 g (4 mMol) IVe mit $AlCl_3$ in Petroläther umgelagert und in THF mit alkalischem Perhydrol oxydiert[49],ohne XIe eigens zu isolieren.

Unter den Oxydationsprodukten konnte Triäthylcarbinol gaschromatographisch (2 m Polyäthylenglykol 4000,Helium, 109°C) nachgewiesen werden.

V.Strukturermittlung von IXe durch chemische Reaktionen.

1.Abspaltung von Blausäure aus IXe mit Silberionen.

Man löst 0,5 g (2 mMol) IXe in 15 ml Methanol,säuert mit einigen Tropfen Eisessig an und fällt unter Stickstoff mit einer Lösung von 0,6 g (3,5 mMol) Silbernitrat in Methanol/Wasser das Silbercyanid als schweren,farblosen Niederschlag aus.

Nach Abfiltrieren mit einer Tauchfritte unter Luftabschluß (erhalten 214 mg AgCN≙80 %) werden im Filtrat die überschüssigen Silberionen mit 0,5 g NaCl p.a. in Methanol/Wasser als AgCl ausgefällt.

Das erhaltene Filtrat versetzt man unter N_2 mit einer Lösung von 3 g (9 mMol) Natriumtetraphenylboranat in Methanol sowie einigen Tropfen Eisessig und gibt solange sauerstoffreies,destilliertes Wasser zu,bis der voluminö-

se weiße Niederschlag vollkommen ausgefällt ist.Er wird mit einer Tauchfritte abgesaugt und unter Stickstoff getrocknet.Man erhält 0,5 g (52 %) sehr luftempfindliches Tetraphenylboranat von VIIIe (nicht analysenrein).

Mit BF_4^- oder ClO_4^- ergibt VIIIe keine schwerlöslichen Salze.

2.Addition von Blausäure an das Tetraphenylboranat von VIIIe.

Wird der Niederschlag unter Stickstoff sogleich wieder in Methanol gelöst,mit einer Lösung von Natriumcyanid in Methanol/sauerstoffreiem Wasser versetzt,mit Eisessig vorsichtig angesäuert und mit O_2-freiem Wasser versetzt,so läßt sich wieder das TPB von IXe ausfällen (identisches IR-Spektrum).

Dieses TPB von IXe erhält man auch direkt durch Vereinigen der beiden Methanol-Lösungen von 0,5 g (2mMol) IXe und 3 g (9 mMol) "Kalignost" (angesäuert mit ein paar Tropfen Eisessig),sowie Vervollständigen der Ausfällung durch Zutropfen destillierten Wassers.

Der erhaltene farblose Niederschlag (F.100°) läßt sich nicht durch Umkristallisieren reinigen,da beim Auflösen sogleich Zerfall unter Bildung von Triphenylboran (Geruch!) erfolgt.

Die Wasserstoff- und Stickstoffwerte der Verbrennungsanalyse (gef.C 77,89%,H 7,93%,N 9,24%;ber.C 79,37%, H 7,87%,N 8,41%) dürften für ein Rohprodukt wohl noch ausreichend sein,die Kohlenstoffwerte streuen jedoch ziemlich und liegen alle (bis zu 3%) zu tief.

Diese zu tiefen C-Werte (trotz Überschichtung der Analysensubstanz mit $Na_2Cr_2O_7$) wurden auch bei der Analyse anderer organischer Bor-Stickstoff-Verbindungen gefunden[70].

3.Oxydation von IXe (bzw.VIIIe) mit alkalischem Perhydrol[49].

4,5 g (25 mMol) IXe werden in 20 ml THF gelöst und - um eine Verfälschung der Ammoniakausbeute zu vermeiden (durch teilweise Blausäurehydrolyse) - durch eine Lösung von 4,5 g (26,5 mMol) Silbernitrat in THF/Wasser 3,2 g Silbercyanid (95 % d.Th.) ausgefällt.Im Filtrat werden mit einer Lösung von NaCl in THF/Wasser die überschüssigen Silberionen als AgCl ausgefällt und wieder filtriert.

Nun macht man mit 15 ml 5 %iger Natronlauge alkalisch und tropft Perhydrol zu,bis keine Wärmetönung mehr feststellbar ist,wobei ein Stickstoffstrom das freigesetzte Ammoniak in eine nachgeschaltete Salzsäure-Waschflasche übertreibt.Dann wird noch zwei Stunden lang zum Rückfluß erhitzt,die THF-Phase abgetrennt und die wäßrige Schicht über Nacht im Kutscher-Steudel mit Äther extrahiert.Man vereinigt die beiden organischen Phasen und trocknet mit Natriumsulfat.Wie bei allen diesen oxydativen Abbaureaktionen waren auch hier die organischen Extrakte borfrei - in den eingeengten wäßrigen Lösungen konnte Borsäure qualitativ nachgewiesen werden.

Nach Entfernung der Lösungsmittel über eine 30 cm-Kolonne ergibt die nachfolgende Destillation zwei Fraktionen,die gaschromatographisch (2 m Carbowax auf Kieselgur "Merck",Helium,66°C) untersucht wurden:

Fraktion 1: 68 bis 74°C 3,75 g (THF und Äthanol)
Fraktion 2: 75 bis 101°C 1,3 g (Diäthylketon und Äthanol)

Insgesamt ergaben sich 1,01 g (47%) Diäthylketon und 0,37 g (32%) Äthanol.

Das aus Fraktion 2 erhaltene, zweimal aus Methanol umkristallisierte analysenreine Diäthylketon-DNP stimmt in Mischschmelzpunkt (156°) und R_f-Wert mit authentischem Material überein.

Die durch Formoltitration[69] nachgewiesene Menge an Ammonchlorid betrug 1,2 g (45% d.Th.).

4. Einwirkung von wäßriger Salzsäure auf IXe.

In einer Kutscher-Steudel-Apparatur ohne eingesetztes Frittenrohr werden 3,6 g (20 mMol) IXe in 20 ml konzentrierter Salzsäure und 20 ml Wasser und unter nachgereinigtem Stickstoff eine Stunde lang auf 60° erhitzt.

Dann extrahiert man über Nacht die wäßrige Lösung mit Äther nach Einsetzen des üblichen Frittenrohrs in die Apparatur. Aus dem ätherischen Extrakt kristallisierte eine farblose Substanz (1,5 g), die auf Grund der Analysenergebnisse und IR-Spektren wahrscheinlich ein Gemisch aus XIIe und dem Hydrochlorid von VIIIe darstellt.

An der Luft zerfließen die Kristalle allmählich unter Bildung von Diäthylketon.

Das Filtrat der Ätherlösung ergab wenig Äthylboronsäure neben Borsäure, die durch Sublimation bei 50°/80 mm unter Stickstoff von der Borsäure abgetrennt wurde und das gleiche IR-Spektrum ergab wie authentische $(HO)_2BC_2H_5$.

VI.2-Methyl-2-imidazolinium-tetraphenylboranat (XIII)

0,5 g (5,9 mMol) 2-Methyl-2-imidazolin[71] werden in 20 ml verdünnter Salzsäure gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 2,5 g (7,3 mMol) "Kalignost" versetzt. Nach Abfiltrieren, Waschen und Trocknen des farblosen Niederschlags erhält man 2 g (85%) XIII, das dreimal aus Äthanol umkristallisiert wurde; F. 198 bis 200°C.

Analyse von XIII (TPB von 2-Methyl-2-imidazolin)

$C_{28}H_{29}BN_2$ (404,4)

Einwaage: 4,214 mg; CO_2: 12,903 mg; H_2O: 2,717 mg

gef. C 83,56 %, H 7,21%

ber. C 83,16 %, H 7,22%

Einwaage: 5,053 mg; v = 0,324 cm^3, p = 732 Torr, t = 27°C

gef. N 7,02 %

ber. N 6,92 %.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s .

1) H.Witte,Dissertation Erlangen-Nürnberg 1963
G.Hesse,H.Witte,Angew.Chem.75,791(1963)

2) G.Hesse,H.Witte,W.Gulden,Tetrahedron Letters 1966,2707

3) G.Wittig,Angew.Chem.70,65(1958)

4) G.Wittig,G.Felletschin,Liebigs Ann.Chem.555,133(1944)

5) T.S.Stevens,J.chem.Soc. [London] 1928,2107,2119;1932,69,1932

6) R.Damico,J.org.Chem.29,1971(1964)

7) H.Jäger,G.Hesse,Chem.Ber.95,345(1962)

8) A.Haag,Dissertation Erlangen-Nürnberg 1965
G.Hesse,A.Haag,Tetrahedron Letters 1965,1123

9) W.Kirmse,L.Horner,H.Hoffman,Liebigs Ann.Chem.614,19(1958)
V.Franzen,H.Kuntze,Liebigs Ann.Chem.627,15(1959)

10) A.B.Burg,H.J.Schlesinger,J.Amer.chem.Soc.59,780(1937)

11) S.H.Bauer,J.Amer.chem.Soc.59,1804(1937)

12) L.J.Bellamy "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution",
Darmstadt 1966,S.99.

13) A.B.Burg,Angew.Chem.72,183(1960)

14) M.E.D.Hillman,J.Amer.chem.Soc.84,4715(1962);85,982(1963)

15) G.Bittner,Diplomarbeit Erlangen-Nürnberg 1964
G.Hesse,H.Witte,G.Bittner,Liebigs Ann.Chem.687,9(1965)

16) J.Casanova jr.,R.E.Schuster,Tetrahedron Letters 1964,405

17) J.Casanova jr.,H.R.Kiefer,D.Kuwada,A.H.Boulton,
Tetrahedron Letters 1965,703

18) W.Gerrard,M.F.Lappert,J.W.Wallis,J.chem.Soc. [London]
1960,2178,2182.

19) H.W.Wanzlick et al. Angew.Chem.72,494(1960);74,129(1962)
Chem.Ber.94,2389(1961);96,1208,3024(1963)

20) H.Meerwein,G.Hinz,Liebigs Ann.Chem.484,1(1930)
H.Meerwein et al.,Angew.Chem.60,78(1948)

21) S.W.Cantor,R.C.Osthoff,J.Amer.chem.Soc.75,931(1953)

22) J.Goubeau,K.H.Rohwedder,Liebigs Ann.Chem.604,168(1957)

23) J.Furukawa,T.Tsuruta,S.Inoue,J.Polym.Sci.26,234(1957)

24) M.E.D.Hillman,J.Amer.chem.Soc.85,1628(1963)

25) W.Gulden,Diplomarbeit Erlangen-Nürnberg 1965
G.Hesse,H.Witte,W.Gulden,Angew.Chem.77,591(1965)

26) E.Pohland,Z.anorg.allg.Chem.201,286(1931)
G.Patein,C.R.hebd.Séances Acad.Sci.113,86(1891)

27) V.D.Aftandilian,H.C.Miller,E.L.Muetterties,J.Amer.chem.Soc.
83,2471(1961)

28) H.J.Emeleus,K.Wade,J.chem.Soc. [London] 1960,2614

29) G.Wittig,P.Raff,Liebigs Ann.Chem.573,195(1951)
Z.Naturforsch.6b,225(1951)

30) J.Tanaka,J.C.Carter,Tetrahedron Letters 1965,329

31) U.Hofmann,W.Rüdorff "Lehrbuch der anorganischen Chemie",
Braunschweig 1966,S.775

32) G.Wittig,L.Gonsior,H.Vogel,Liebigs Ann.Chem.688,1(1965)

33) A.K.Holliday,F.J.Marsden,A.G.Massey,J.chem.Soc. [London]
1961,3348

34) B.C.Evers,W.O.Freitag,W.A.Kriner,A.G.McDiarmid,
J.Amer.chem.Soc.81,5106(1959)

35) H.Nöth,Z.Naturforsch.16b,470(1961)

36) E.Wiberg et al.,Z.anorg.allg.Chem.213,77(1933);255,141(1947);
256,285(1948)

37) P.M.Maitlis,Chem.Rev.62,223(1962)

38) H.Schildknecht,W.Föttinger,Liebigs Ann.Chem.659,20(1962)

39) L.J.Bellamy,loc.cit.,S.202

40) H.Witte,Tetrahedron Letters 1965,1127

41) J.Goubeau,A.Zappel,Z.anorg.allg.Chem.279,38(1955)

42) B.M.Michailow,V.A.Dorokhov,N.V.Mosstovoi,Nachr.Akad.Wiss. U.d.S.S.R.,chem.Ser.1964 (1),201;C.A.60,13261h(1964)

43) High-resolution Nuclear Magnetic Resonance,Spektra Catalog (1), Varian Associates,Nr.119

44) H.Suhr,Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie,Berlin-Heidelberg-Newyork 1965,S.87

45) D.Ulmschneider,J.Goubeau,Chem.Ber.90,2733(1957)

46) R.J.Ferm,J.L.Riebsomer,Chem.Rev.54,593(1954)

47) R.Mecke jr.,R.Mecke sen.,Chem.Ber.89,343(1956)

48) H.A.Staab,Einführung in die theoretische organische Chemie; Weinheim 1962,S.279

49) H.C.Brown,Subba Rao,J.Amer.chem.Soc.78,5694(1956)

50) H.A.Staab,A.Mannschreck,Tetrahedron Letters 1962,913

51) R.J.Ferm,H.L.Riebsomer,E.L.Martin,G.H.Daub,J.org.Chem.18,643 (1953)

52) H.Nöth,H.Vahrenkamp,Chem.Ber.99,1049(1966)

53) P.Oxley,W.F.Short,J.chem.Soc. [London] 1950,859
J.A.King,F.H.McMillan,J.Amer.chem.Soc.68,1774(1946)

54) G.Köbrich,H.R.Merkle,Angew.Chem.79,50(1967)

55) High-resolution Nuclear Magnetic Resonance,Spektra Catalog, Varian Associates,Nr.55

56) A.Peratoner,F.C.Palazzo,Gazz.chim.ital.38,102(1908)

57) E.Müller "Neuere Anschauungen der organischen Chemie",Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957,S.440

58) H.Meyer,H.Hopff,Ber.dtsch.chem.Ges.54,1709(1921)

59) I.Ugi,U.Fetzer et al.,Angew.Chem.77,492(1965)
T.Völker,Angew.Chem.72,379(1960)

60) E.S.Gould,Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie;Weinheim 1964,S.351

61) L.Pauling,Die Natur der chemischen Bindung;Weinheim 1964, S.425

62) L.J.Bellamy,loc.cit.S.47

63) A.Dadieu,Naturwissenschaften 18,895(1930)
Mh.Chem.57,437(1931)
Ber.dtsch.chem.Ges.64,358(1931)

64) G.Herzberg,J.chem.Phys.8,847(1940);C.1941(I),3478

65) A.Richardson,G.Bright-Wilson,J.chem.Phys.18,155(1950)

66) D.F.Nelson,P.L.Kirk,J.of Chromatography 12,167(1963)

67) W.Brügel,G.Daumiller,O.Rommel,Angew.Chem.68,440(1956)

68) Nachr.Chem.Techn.15,58(1967)

69) S.P.L.Sörensen,Biochem.Z.7,45(1907)

70) P.Arthur,R.Annino,P.Donahoo,Anal.Chem.29,1852(1957)

71) A.W.Hofmann,Ber.dtsch.chem.Ges.21,2332(1888)
J.A.King,F.H.McMillan,J.Amer.Chem.Soc.68,1774(1946)

L e b e n s l a u f

Am 19. November 1933 wurde ich als drittes Kind des praktischen Arztes Dr. Karl Haußleiter und seiner Ehefrau Marie geborene Hilpmann in Nürnberg geboren.

Nach vier Jahren Volksschule in Zirndorf (Kreis Fürth/Bay.) besuchte ich das humanistische Gymnasium in Fürth und legte dort am 14. Juli 1953 die Reifeprüfung ab.

Ab Wintersemester 1953/54 studierte ich - zuerst Geologie dann Chemie - an der Universität Erlangen - Nürnberg. Die Diplomchemiker-Vorprüfung bestand ich am 13. Mai 1958, die Diplomchemiker-Hauptprüfung am 27. Januar 1961.

Seit Juli 1963 befaßte ich mich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G. Hesse mit der Durchführung dieser Arbeit. Von der Stiftung Volkswagenwerk wurde mir dazu ein Promotions-Stipendium gewährt.

Offsetdruck - Fotodruck
Josef Hogl
8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz,) Tel. 22990

Offsetdruck - Fotodruck
- J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Telefon 22990 -